АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXXII

ВЫПУСК 8 АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ C_v 96%-НОГО ЭТИЛОВОГО СПИРТА В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Х. И. Амирханов и А. М. Керимов

Непосредственное экспериментальное определение теплоемкости при постоянном объеме C_v жидкостей в широком интервале температур и давлений представляет большой теоретический и практический интерес.

Однако, несмотря на столь большую важность изучения C_v, в литературе известны лишь единичные работы, посвященные определению C_v однокомпонентного вещества в критической области, и то для веществ, обладающих низкими критическими параметрами [1, 2]. Это связано с тем, что непосредственное определение C_v жидкости, особенно в критической области, связано с большими экспериментальными трудностями [1, 2, 5, 15].

Настоящая работа посвящена непосредственному определению C_v жидкостей в широком интервале температур и давлений при помощи специально разработанной новой экспериментальной методики.

Экспериментальная часть

Методика. Калориметр (рис. 1) состоял из двух концентрично расположенных стальных сферических оболочек: внутренней *1* толщиной 3 *мм* и внешней *2*, которая может иметь любую толщину, не оказывая влияния на водяной эквивалент калориметра. В зазор *3* между оболочками засыпался чувствительный полупроводник — закись меди, обладающая большой термо-э.д.с. Оболочки *1* и *2* подсоединялись к чувствительному зеркальному гальванометру. Таким образом, сконструированный нами адиабатический калориметр являлся, по существу, шаровым термоэлементом, внутри которого в сфере *1* проводятся тепловые измерения. При наличии разности температур между оболочками в цепи термоэлемента возникал ток, вызывавший отклонение зайчика гальванометра от нулевого положения. При помощи автотрансформатора типа ЛАТР-1 мощность внешнего нагревателя *11* изменяли таким образом, чтобы зайчик вернулся в первоначальное положение. Установка зайчика на нуль шкалы соответствовала равенству температур внешней и внутренней оболочек, и, следовательно, полному отсутствию теплообмена между ними; из этого делался вывод об адиабатичности процессов, протекающих в сфере *1*. Для равномерного распределения тепла, выделяемого внешним нагревателем, внешняя поверхность сферы *2* заливалась слоем силумина *4* толщиной в 30 *мм*, обладающего хорошей теплопроводностью.

Способу уплотнения закиси меди в зазоре *3* уделялось особое внимание, поскольку электрическое сопротивление порошка закиси меди очень сильно зависит от степени его уплотнения. Точность поддержания адиабатичности, в свою очередь, зависит от сопротивления шарового термоэлемента. Только при очень тщательном уплотнении порошка закиси меди в зазоре *3* можно было рассчитывать на передачу давления на внешнюю оболочку.

В работе был использован зеркальный гальванометр чувствительностью $1{,}2 \cdot 10^{-9}$ А/дел. с внутренним сопротивлением 13 Ω. Отклонение зайчика на 1 *мм* соответствовало разности температур между оболочками, меньшей чем 10^{-4} °С. Учитывая, что, даже при сравнительно грубом проведении эксперимента, максимальное отклонение зайчика не превышало 10 делений, максимальная разность температур между оболочками не могла превышать 0,001° С. За время проведения одного измерения зайчик несколько раз проходил через нуль, что соответствовало изменению направления температурного градиента между оболочками. Возникавшие в связи с этим противоположно направленные тепловые потоки частично компенсировали друг друга. Выберем для подсчета наихудший случай (максимальное одностороннее отклонение зайчика). Тогда количество тепла, приобретенное или потерянное сферой *1* за время одного измерения, как показывает подсчет, $\Delta Q' = 0{,}73$ *кал*, что составляет ~0,2—0,3% количества тепла, подводимого для нагрева исследуемого вещества в процессе одного измерения.

Количество жидкости, заливаемой через горлышко *5* в калориметр, определялось точным взвешиванием. Уменьшение удельного объема достигалось добавлением в кало-

риметр определенной порции жидкости с учетом поправок на тепловое расширение калориметрического сосуда и влияния давления на его стенки.

Внутри калориметрического сосуда в специальном кармане помещался электрический нагреватель *6*.

В кармане *7* на разных уровнях помещались три медно-константановые термопары T_1, T_2, T_3. Равенство показаний всех трех термопар являлось достаточным условием достижения термодинамического равновесия в исследуемой двухфазной однокомпонентной системе.

Искомая теплоемкость C_v определялась из уравнения:

$$C_v = \frac{(\Delta Q/\Delta t) - A}{m}.$$

Максимальная погрешность в определении теплоемкости вдали от критической области составляет $\sim 2\%$.

В критической области зависимость теплоемкости от температуры и удельного объема возрастает настолько сильно, что следует учесть ошибки, вносимые в значение теплоемкости C_v неточностью в определении температуры и удельного объема (ошибки отнесения). Эти ошибки рассчитывались по формуле:

$$\delta C_v^{(v)} + \delta C_v^{(T)} = \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T \frac{\Delta v}{C_v} + \left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_v \frac{\Delta T}{C_v},$$

где Δv и ΔT — абсолютные погрешности в измерении объема и температуры, а $\delta C_v^{(v)}$ и $C_v^{(T)}$— соответствующие относительные ошибки теплоемкости. Эта ошибка достигает своего максимума в критической изохоре и составляет в наших измерениях 2,5%.

Таким образом, суммарная систематическая ошибка с учетом ошибок отнесения составляет в критической области 4,5%.

К вопросу о перемешивании при измерении теплоемкости. Для того чтобы однозначно разрешить дискуссионный вопрос [8, 9] о влиянии перемешивания при измерениях термодинамических величин и при исследовании критических явлений, описанный выше адиабатический калориметр был снабжен мешалкой (изображена отдельно на рис. 1). Эта мешалка представляет собой две полукруглые пластинки с большим числом отверстий *13* (наподобие крупного сита), неподвижно укрепленные на кармане внутреннего нагревателя 6.

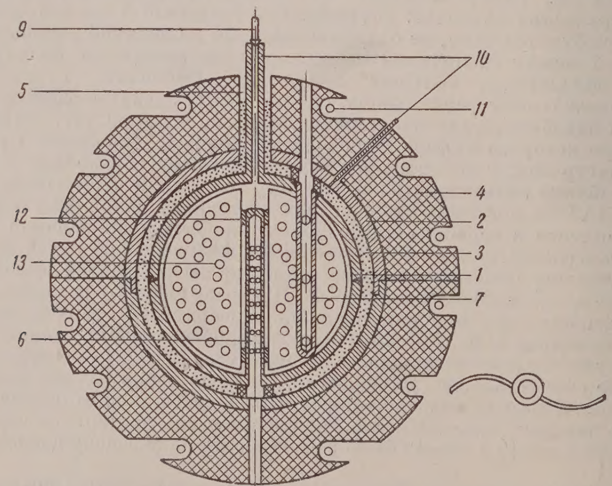


Рис. 1. Вертикальное сечение шарового адиабатического калориметра

При помощи кривошипно-шатунного механизма, связанного с электромотором, вся установка (изображенная на рис. 1) приводилась в возвратно-вращательное движение вокруг вертикальной оси с углом поворота 190° и частотой 28 кол./мин.

При изменении направления вращения в исследуемой жидкости возникали многочисленные завихрения, способствовавшие весьма быстрому

ремешиванию. Если при отсутствии перемешивания термодинамическое вновесие наступало лишь после длительного выжидания, то при нали-ии перемешивания было достаточно нескольких качаний бомбы, чтобы е три термопары показали одинаковую температуру. Специальные рас-ты показали, что тепловая мощность мешалки ничтожно мала. Особые сперименты показали, что длительная работа мешалки не приводила к олько-нибудь заметному повышению температуры, выходящему за еделы точности эксперимента.

Экспериментальные результаты. Целью экспе-имента являлось изучение температурной зависимости теплоемкости $_v$ в критической области и вне ее.

Результаты эксперимента показаны на рис. 2 и 3 и табл. 1 и 2. Для аждого удельного объема C_v определялось два раза, а в критической об-асти три раза, причем полученные значения совпадали в пределах точ-ости эксперимента.

Таблица 1

Значения теплоемкости C_v *кал/г град* в зависимости от температуры для различных удельных объемов (вращающийся калориметр)

$v = 2{,}00\ \frac{см^3}{г}$		T, °C	Удельный объем, $см^3/г$						
T, °C	$C_v, \frac{кал}{град}$		2,88	3,22	3,50	3,60	4,21	4,91	5,50
220,0	1,23	240,0	1,64	1,78	2,07	1,95	2,10	2,05	1,68
221,0	1,23	241,0	1,70	1,82	2,17	2,04	2,20	2,14	1,71
222,0	1,24	242,0	1,77	1,92	2,33	2,13	2,29	2,15	1,77
223,0	1,25	243,0	1,86	2,04	2,50	2,29	2,45	2,35	1,50
224,0	1,26	243,5	1,92	2,14	2,55	2,56	2,54	1,85	1,11
224,5	1,26	244,0	1,97	1,71	2,05	2,15	1,50	1,49	1,11
225,0	0,87	244,5	1,14	1,41	1,45	1,69	1,37	1,32	1,11
225,5	0,88	245,0	1,09	1,32	1,33	1,44	1,31	1,25	1,11
226,0	0,89	245,5	1,07	1,23	1,28	1,34	1,23	1,18	1,11
227,0	0,90	246,0	1,05	1,19	1,24	1,24	1,20	1,13	1,10
228,0	0,90	246,5	1,03	1,15	1,21	1,17	1,14	1,08	1,10
229,0	0,91	247,0	1,02	1,12	1,17	1,18	1,09	1,06	1,09
230,0	0,91	248,0	1,02	1,07	1,11	1,13	1,08	1,04	—

Таблица 2

Значения теплоемкости C_v *кал/град* в зависимости от температуры для различных удельных объемов (стационарный калориметр)

T, °C	$v = 2{,}88\ \frac{см^3}{г}$	$v = 3{,}60\ \frac{см^3}{г}$	$v = 3{,}90\ \frac{см^3}{г}$	$v = 4{,}91\ \frac{см^3}{г}$
240,0	1,63	1,93	1,92	2,04
241,0	1,65	1,99	1,95	2,11
242,0	1,71	2,08	1,99	2,22
243,0	1,79	2,27	2,06	2,33
243,5	1,84	2,50	2,10	1,76
244,0	1,90	2,14	1,85	1,43
244,5	1,09	1,75	1,52	1,31
245,0	1,06	1,60	1,33	1,18
245,5	1,04	1,40	1,15	1,12
246,0	1,03	1,26	1,07	1,08
246,5	1,02	1,19	1,04	1,07
247,0	1,02	1,14	1,02	1,06
248,0	1,02	1,10	1,02	1,05

Чистота спирта, применявшегося в настоящих исследованиях, кон-тролировалась после перегонки определением плотности (пикнометриче-ским способом).

При переходе через пограничную кривую из двухфазной области в одно-фазную вдали от критической области в интервале температур $\sim 0,6°$ С наблюдалось скачкообразное изменение C_v (см. табл. 1: для $v = 2$ $см^3/г$). Таким образом, теплоемкость при постоянном объеме является чувстви-тельным индикатором, позволяющим вдали от критической области весьма точно построить пограничную кривую в координатах $T - v$ (см. левую часть кривой рис. 3).

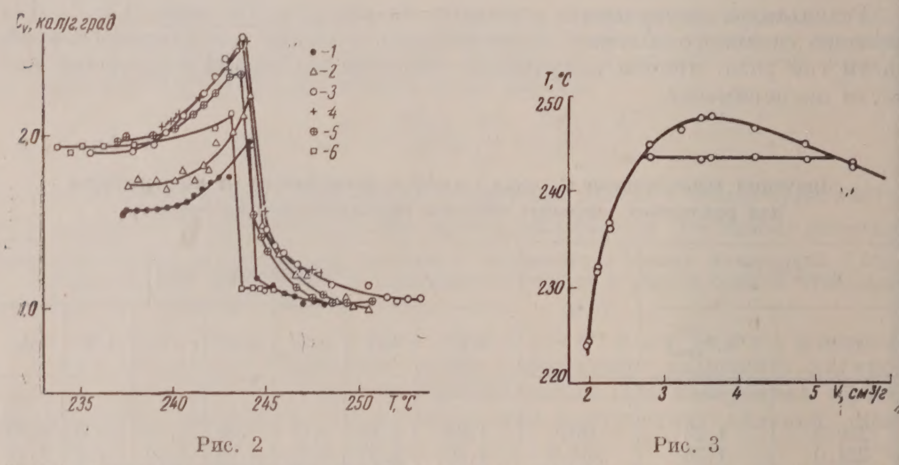


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Зависимость теплоемкости C_v 96%-ного этилового спирта от температуры для различных удельных объемов: *1* — 2,88; *2* — 3,22; *3* — 3,50; *4* — 4,25; *5* — 4,91; *6* — 5,60 $см^3/г$

Рис. 3. Пограничная кривая для 96%-ного этилового спирта, построенная по ходу изменения C_v

По мере приближения к критической области характер скачка ме-няется, и, начиная с определенного значения температуры и удельного объема, этот скачок теплоемкости C_v переходит в резкое, но непрерывное изменение («растянутый скачок») (см. рис. 2 и 3). Ширина температур-ного интервала, на котором происходит это изменение, непревывно уве-личивается и достигает своего максимума $\Delta T = 5,5°$ С при определенном значении удельного объема ($v = 3,60$ $см^3/г$, рис. 4), если принять критиче-скую температуру равной 249° С [10]. Одновременно продолжает расти абсолютная величина «растянутого скачка», также достигающая макси-мального значения при том же удельном объеме. По мере дальнейшего увеличения удельного объема ширина температурного интервала начи-нает уменьшаться и достигает своего минимума в 0,6° С при значении удельного объема $v = 5,2$ $см^3/г$ (см. рис. 3). Дальнейшее увеличение удельного объема приводит к скачкообразному изменению теплоемкости C_v. Эта экспериментально обнаруженная нами критическая область от-четливо видна в координатах $T - v$ (см. рис. 3).

Как видно из табл. 1 и 2, теплоемкость C_v вблизи критической области сильно зависит от величины удельного объема: по мере приближения по изотермам к критическому объему теплоемкость C_v растет, достигая ко-нечных максимальных значений при критическом объеме. При дальней-шем увеличении удельного объема теплоемкость C_v уменьшается. Крити-ческой точке соответствует максимум относительных максимумов (см. рис. 2 и 3). При температурах выше критической величины относитель-ных максимумов убывают. Комбинируя известное термодинамическое

соотношение

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

уравнением ван-дер-Ваальса, получаем, что $(\partial C_v/\partial v)_T = 0$, т. е. теплоемкость при постоянном объеме C_v при продвижении по изотерме не зависит от объема. Однако это противоречит нашим экспериментальным результатам, откуда следует, что уравнение ван-дер-Ваальса не в состоянии ни количественно, ни качественно описать вышеуказанное поведение вещества в критической области.

Для однозначного разрешения дискуссионного вопроса о влиянии перемешивания жидкости на результат измерения теплоемкости, в на-

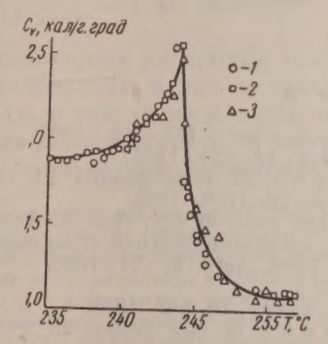


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости C_v на критической ($v = 3{,}60$ *см³/г*) изохоре. *1*, *2* — смешанной, *3* — без мешалки

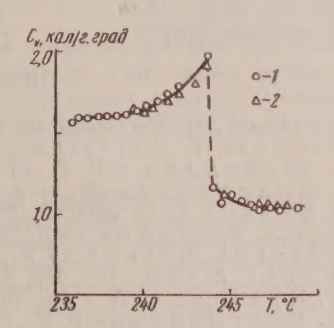


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости C_v при $v = 2{,}88$ *см³/г*. *1* — с мешалкой; *2* — без мешалки

стоящей работе все измерения проводились в калориметре с перемешиванием. Эти результаты были сравнены с измерениями теплоемкости C_v проведенными ранее [11—14]* в калориметре без перемешивания. Результаты сравнения представлены на рис. 4 и 5 (см. также табл. 1 и 2) для 96%-ного этилового спирта.

Как видно из сравнения рис. 4 и 5 и табл. 1 и 2, результаты измерений совпадают в пределах ошибок эксперимента. Поэтому, на наш взгляд, вопрос о введении мешалки не является принципиальным, а взгляд о невозможности получения без перемешивания точных термодинамических данных в критической области — ошибочным [8]. Вопрос о введении мешалки диктуется только условиями проведения эксперимента. Введение мешалки резко сокращает время, необходимое для установления термодинамического равновесия между фазами и способствует быстрому выравниванию температур, тем самым сильно облегчая проведение экспериментов, но при правильной постановке опыта не должно влиять на окончательные результаты.

Выводы

1. Разработана и осуществлена новая методика определения теплоемкости C_v жидкостей в широком интервале температур и давлений. На основе разработанной методики исследована теплоемкость 96%-ного этилового спирта в критической области и вне ее.

2. По изменению величины теплоемкости при переходе из гетерогенной системы в гомогенную построена пограничная кривая для 96%-ного этилового спирта.

* В работе [11] по ординате, вместо C_v, следует читать C_v / C_{v_0}.

3. Вблизи критической точки в процессе определения теплоемкости оконтуривается определенная область, захватывающая интервал температур до 5,5° С, в которой нарушается скачкообразный характер изменения теплоемкости C_v при переходе из двухфазной системы в однофазную.

4. Определено существование конечного максимума C_v по критической изотерме. По изотермам выше критической существуют относительные максимумы C_v, значения которых убывают с ростом температуры.

5. Показано, что перемешивание не влияет на результаты измерения теплоемкости и что необходимость введения мешалки может быть обусловлена лишь конструктивными особенностями прибора.

Дагестанский филиал
Академии наук СССР
Лаборатория физики

Поступила
12.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Tielsch, H. Tannenberger, Z. Phys., **137**, 256, 1954.
2. A. Michels, J. Strijland, Physica, 18, 613, 1952.
3. А. Е. Шейндлин и С. Г. Шлейфер, Ж. техн. физика, **23**, 1411, 1953.
4. Т. Н. Андрианова, Ж. техн. физики, 23, 1108, 1953.
5. M. O. Bryant, G. O. Jones, Proc. Phys. Soc., 66, 421, 1953, В. А. Кириллин и А. Е. Шейндлин, Основы экспериментальной термодинамики.
6. Havlichek, Miskowsky, Helv. Phys. Acta, 2, 161, 1936.
7. F. Kucht, Z. Phys., **131**, 185, 1951/52.
8. И. Р. Кричевский и др., Ж. физ. химии, **29**, 547, 1955.
9. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Ж. физ. химии, **25**, 362, 1951.
10. А. З. Голик и др., Укр. хим. ж., 24, 480, 1953.
11. Х. И. Амирханов, А. М. Керимов, Докл. АН СССР, **110**, 578, 1956.
12. Х. И. Амирханов, А. М. Керимов, Докл. АН СССР, **113**, 368, 1957.
13. А. М. Керимов, Тр. Дагестанск. филиала АН СССР, 1957.
14. Х. И. Амирханов, А. М. Керимов, Теплоэнергетика, № 9, 1957.

INVESTIGATION OF THE HEAT CAPACITY C_v OF 96% ETHYL ALCOHOL IN THE CRITICAL REGION

***Kh. I. Amirkhanov* and *A. M. Kerimov* (*Makhachkala*)**

Summary

This work is devoted to the determination of the constant volume heat capacity C_v within and outside the critical region. The heat measurements were carried out in the ball of a specially developed adiabatic calorimeter based on the spherical thermocouple principle. 96% Ethyl alcohol was selected as the test material. It was shown that in the vicinity of the critical point the stepwise change in C_v on passing from a two-to a one-phase region is transformed to a sharp but smooth change over a given temperature range the size of which in the critical isochore attains a value of 5.5°. The boundaries of the critical region have been defined in $T—v$ coordinates. The introduction of a stirrer does not affect the results within the limits of experimental error.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ИОНООБМЕННУЮ АДСОРБЦИЮ

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ОБМЕНА ОТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ РАСТВОРИТЕЛЯ

А. Т. Давыдов и Р. Ф. Скоблионок

Ионообменная адсорбция получила широкое распространение в различных областях науки и промышленности при самых разнообразных условиях, в том числе в неводных и смешанных средах. В связи с этим возникла необходимость в изучении количественных закономерностей обмена в различных растворителях.

В результате исследования ионообменной адсорбции из смешанных сред было установлено, что она характеризуется количественными закономерностями, найденными при изучении ионного обмена из водных растворов [1—8]. При этом было замечено значительное влияние состава жидкой фазы на величину и характер адсорбции; для многих катионов наблюдалось увеличение адсорбции с увеличением содержания органического компонента в смеси растворителей [1, 3—5, 7, 9, 11], однако известны также случаи, когда при увеличении содержания органического компонента в смеси происходило уменьшение адсорбции из раствора [3, 4, 6, 8, 10, 11]. Из работ Н. А. Шилова [12], М. М. Дубинина [13], Вигнера и Енни [9], А. М. Прянишниковой [1], Д. Н. Стражеско [10, 11], Крессмана и Китченера [3] и др. видно, что влияние состава жидкой фазы на поглотительные процессы определяется многими факторами.

Из всего многообразия влияющих факторов нужно было выделить немногие или даже один определяющий. Естественно, нахождение такого фактора дало бы возможность при каждом случае проведения реакции обменной адсорбции создавать условия, обеспечивающие максимальную эффективность ее. В качестве такого определяющего фактора нами была выбрана диэлектрическая постоянная растворителя. Этот выбор был обусловлен тем, что растворимость солей, их диссоциация и поведение ионов в растворе определяются в значительной мере диэлектрической постоянной растворителя.

Из данных, полученных при исследовании ионного обмена в смешанных средах, известно, что состав жидкой фазы не оказывает влияния на величину максимальной поглотительной способности адсорбента (a_m) [5—8], но в значительной степени влияет на значение константы обмена [1—8]. Так, при уменьшении диэлектрической постоянной растворителя вдвое константа обмена уменьшается в 3—4 раза [5, 7], а в случае обменной адсорбции Li^+ значительно увеличивается [8] (табл. 1, 2). Наблюдаемую зависимость между константой обмена и диэлектрической постоянной растворителя можно объяснить либо собственным влиянием растворителя на процесс обменной адсорбции, либо влиянием изменения коэффициентов активностей [2]. При изучении процесса ионного обмена в водном растворе отношение коэффициентов активностей ионов в твердой и жидкой фазах нами не учитывалось, ибо на основании многочисленных данных известно, что оно постоянно и по своему значению близко к единице [5, 14—18]. Однако при сопоставлении данных по обменной адсорбции из различных смешанных сред принимать отношение коэффициентов активностей в растворе в качестве постоянного множителя уже нельзя, так как с изменением диэлектрической постоянной среды величина этого отношения изменяется.

Таблица 1

Константа равновесия уравнения Е. Н. Гапона

Схема реакций	Диэлектрические постоянные растворителя					
	78,5	72,8	61,1	49,0	38,0	28,0
	$K_{равн}$					
Глауконит — Ca + LiCl	37±3	—	—	40±6	54±3	103±16
Глауконит — Ca + NaCl	34±5	31±3	30±2	29±2	15±1	—
Глауконит — Ca + KCl	6,4±0,4	5,0±0,3	3,3±0,2	2,1 ±0,1	1,2 ±0,1	—
Глауконит — Ba + KCl	5,2±0,3	4,6±0,3	2,4±0,2	2,4 ±0,2	2,3 ±0,3	—
Волконскоит — Ca + NaCl	40±5	33±4	17±3	13±4	14±3	—
Волконскоит — Ca + KCl	2,5±0,1	1,9±0,1	1,0±0,1	0,8 ±0,2	0,38±0,04	—
Волконскоит — Ba + KCl	2,6±0,1	1,9±0,1	1,3±0,3	1,18±0,13	1,17±0,16	—

Таблица 2

Константа равновесия преобразованного уравнения Б. П. Никольского

Схема реакций	Диэлектрические постоянные растворителя					
	78,5	72,8	61,1	49,0	38,0	28,0
	$K_{равн.}$					
Глауконит — Ca + LiCl	12,7±0,2	—	—	15,4±1,0	19,3±0,6	27±6
Глауконит — Ca + NaCl	10,3±0,7	9,0 ±0,5	8,8 ±0,3	8,2±0,2	5,3±0,2	—
Глауконит — Ca + KCl	2,43±0,03	2,04±0,08	1,48±0,09	1,09±0,1	0,68±0,07	—
Глауконит — Ba + KCl	2,64±0,06	2,36±0,02	1,45±0,04	1,14±0,06	1,05±0,05	—
Волконскоит — Ca + NaCl	5,7 ±0,4	5,0 ±0,3	3,3 ±0,02	2,4±0,3	2,2±0,2	—
Волконскоит — Ca + KCl	0,55±0,02	0,37±0,02	0,22±0,02	0,17±0,02	0,12±0,01	—
Волконскоит — Ba + KCl	0,53±0,01	0,40±0,01	—	—	0,21±0,01	—

Для выяснения влияния коэффициентов активностей на величину константы обмена рассмотрим уравнения, определяющие ее значения.

Наиболее теоретически обоснованными являются уравнения ионного обмена Б. П. Никольского [14] и Е. Н. Гапона [19]

В уравнении Е. Н. Гапона *:

$$K = \frac{a_2}{a_1} \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} \frac{f_1^{1/z_1}}{f_2^{1/z_2}}; \qquad (1)$$

в уравнении Никольского*:

$$K = \frac{a_2^{1/z_2}}{a_1^{1/z_1}} \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} \frac{f_1^{1/z_1}}{f_2^{1/z_2}}, \qquad (2)$$

где a_1, a_2 — количества адсорбированных ионов, c_1, c_2 — концентрации ионов в раковесном растворе в молярностях, f_1, f_2 — коэффициенты активностей обменивающихся ионов в растворе, z_1, z_2 — валентности обменивающихся ионов, K — константа обмена.

Оба уравнения хорошо приложимы к данным по обменной адсорбции в значительном интервале концентраций [5, 7].

Логарифмируя выражения (1) и (2), получаем

$$\ln K = \ln \frac{a_2 c_1^{1/z_1}}{a_1 c_2^{1/z_2}} + \ln \frac{f_1^{1/z_1}}{f_2^{1/z_2}} \qquad (3)$$

и

$$\ln K = \ln \frac{a_2^{1/z_2} c_1^{1/z_1}}{a_1^{1/z_1} c_2^{1/z_2}} + \ln \frac{f_1^{1/z_1}}{f_2^{1/z_2}}. \qquad (4)$$

* a_1, a_2— в уравнении Е. Н. Гапона выражены в *мг-экв/г*, в уравнении Б. П. Никольского—в *ммоль/г*, остальные обозначения в обоих уранениях те же самые.

Если влияние растворителя на величину адсорбции сказывается
лько в связи с влиянием его на коэффициенты активностей ионов в рас-
торе, то с изменением диэлектрической постоянной растворителя в зна-
ниях $\ln K$ должен измениться лишь второй член — логарифм отноше-
я коэффициентов активностей в степенях их обратных валентностей.
этому при изменении диэлектрической постоянной среды соответствую-
ие изменения $\ln K$, рассчитанные по уравнениям Б. П. Никольского
Е. Н. Гапона, должны быть равными.

Для обмена двухвалентных ионов на одновалентные в значение кон-
анты обмена входит отношение $\sqrt{f_1}/f_2$, где f_1 — коэффициент активности
ухвалентного катиона, f_2 — коэффициент активности одновалентного
тиона. Следовательно, изменение $\ln K$ с изменением состава среды долж-
 определяться разностями

$$\frac{1}{2}\ln f_1 - \ln f_2.$$

При изучении поведения электролитов в различных неводных и сме-
анных средах необходимо учитывать не только изменение энергии ионов,
пределяемое взаимодействием ионных атмосфер, но и изменение энер-
ии, обусловленное изменением состава среды; тогда значение коэффи-
иентов активности можно представить произведением двух коэффициен-
в активности [20]:

$$f = f_0^\infty f,^*$$

е f_0^∞ — коэффициент активности, обусловленный взаимодействием
онов электролита с растворителем, f^* — коэффициент активности, обус-
овленный взаимодействием ионных атмосфер, т. е. определяемый кон-
ентрацией раствора.

В. К. Семенченко [21], исходя из теории Дебая и Гюккеля, выразил
начение коэффициента активности с учетом влияния среды следующим
равнением:

$$\ln f = \frac{e^2 z_+ z_-}{2DkT\alpha} - \frac{e^2 z_+ z_-}{2DkT}\,\frac{\varkappa}{1+\alpha\varkappa}, \qquad (5)$$

е e — величина элементарного заряда, z_+, z_- — валентности ионов дан-
ого электролита, α — среднее расстояние между ионами в растворе,
 — обратное значение радиуса ионной атмосферы, D — диэлектриче
кая постоянная среды, k — постоянная Больцмана, T — температура
°K.

Первый член уравнения (5) соответствует $\ln f_0^\infty$, он учитывает влияние
астворителя на энергию ионов; второй — соответствует $\ln f^*$, величина
го определяется концентрацией электролита в растворе.

При использовании этого уравнения для подсчета коэффициентов
ктивности ионов в смеси электролитов, учитывая, что оно выведено для
астворов бинарных электролитов, мы делали допущение, что ионы на-
одятся в разных растворах при равной ионной силе.

На основании уравнения (5) находим значение

$$\frac{1}{2}\ln f_1 - \ln f_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{e^2 z_{+1} z_{-1}}{2DkT\alpha_1} - \frac{e^2 z_{+1} z_{-1}}{2DkT}\,\frac{\varkappa_1}{1+\alpha_1\varkappa_1}\right) - \left(\frac{e^2 z_{+2} z_{-2}}{2DkT\alpha_2} - \frac{e^2 z_{+2} z_{-2}}{2DkT}\,\frac{\varkappa_2}{1+\alpha_2\varkappa_2}\right).$$

Для обменных реакций, приведенных в табл. 1 и 2,

$$z_{+1} = 2; \quad z_{-1} = z_{-2} = 1; \quad z_{+2} = 1.$$

Подставляя их значения, имеем

$$\frac{1}{2}\ln f_1 - \ln f_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{e^2\cdot 2}{2DkT\,\alpha_1} - \frac{e^2\cdot 2}{2DkT}\,\frac{\varkappa_1}{1+\alpha_1\varkappa_1}\right) - \left(\frac{e^2}{2DkT\alpha_2} - \frac{e^2}{2DkT}\,\frac{\varkappa_2}{1+\alpha_2\varkappa_2}\right), \quad (6$$

где α_1 — радиус двухвалентного сольватированного иона, α_2 — радиу одновалентного сольватированного иона, $\varkappa_1$ — обратное значение радиус ионной атмосферы двухвалентного иона, $\varkappa_2$ — обратное значение радиус ионной атмосферы одновалентного иона:

$$\frac{1}{2}\ln f_1 - \ln f_2 = \frac{1}{2}\,\frac{e^2}{DkT}\left[\left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{\varkappa_1}{1+\alpha_1\varkappa_1}\right) - \left(\frac{1}{\alpha_2} - \frac{\varkappa_2}{1+\alpha_2\varkappa_2}\right)\right]$$

или

$$\frac{1}{2}\ln f_1 - \ln f_2 = \frac{1}{2}\,\frac{e^2}{DkT}\left[\frac{1}{\alpha_1(1+\alpha_1\varkappa_2)} - \frac{1}{\alpha_2(1+\alpha_2\varkappa_2)}\right]$$

при

$$\alpha\varkappa \ll 1, \quad \frac{1}{1+\alpha\varkappa} = 1 - \alpha\varkappa.$$

Тогда

$$\frac{1}{2}\ln f_1 - \ln f_2 = \frac{e^2}{2DkT}\left[\frac{1}{\alpha_1}(1-\alpha_1\varkappa_1) - \frac{1}{\alpha_2}(1-\alpha_2\varkappa_2)\right],$$

$$\frac{1}{2}\ln f_1 - \ln f_2 = \frac{1}{2}\,\frac{e^2}{DkT}\left[\left(\frac{1}{\alpha_1} - \varkappa_1\right) - \left(\frac{1}{\alpha_2} - \varkappa_2\right)\right],$$

или

$$\frac{1}{2}\ln f_1 - \ln f_2 = \frac{1}{2}\,\frac{e^2}{DkT}\left[\left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right) - (\varkappa_1 - \varkappa_2)\right], \quad (7$$

где

$$\varkappa = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{DkT\cdot 1000}}\sqrt{\mu}.$$

Обозначая

$$B = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{kT\cdot 1000}},$$

имеем

$$\varkappa = BD^{1/2}\mu^{1/2},$$

где μ — ионная сила раствора.

Если предположить, что поведение ионов в равновесном растворе опр деляется общей ионной силой, то следует считать, что $\varkappa_1 = \varkappa_2$, так ка ионная сила для всех ионов равновесного раствора одинакова.

Следовательно, если наши предположения верны и изменение ко станты обмена обусловлено только изменением отношения коэффициенто активностей, то изменение $\ln K$, рассчитанное на основании экспериме тальных данных, должно полностью определяться изменением диэлектр ческой постоянной растворителя и соотношением величин α, характер зующих размеры ионов в растворе:

$$\frac{1}{2}\ln f_1 - \ln f_2 = \frac{1}{2}\,\frac{e^2}{DkT}\left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right). \quad ($$

При изменении диэлектрической постоянной среды в различной ст пени меняются значения α, и в зависимости от их относительных изм нений величина разности $\left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right)$ в выражении для $\ln\frac{f_1^{1/2}}{f_2}$ мож увеличиваться или уменьшаться, быть положительной или отрицател ной. Соответственно должно изменяться значение $\ln K$. При обмене ион

а$^{2+}$ и Ba^{2+} на ионы K^+ и Na^+ в различных этаноло-водных растворах азмеры ионов остаются почти неизменными и $\alpha_1 > \alpha_2$, т. е. $\alpha_{Ca^{2+}} > \alpha_{K^+}$, $_{Ca^{2+}} > \alpha_{Na^+}$, $\alpha_{Ba^{2+}} > \alpha_{K^+}$, $\alpha_{Ba^{2+}} > \alpha_{Na^+}$ и $\left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right) < 0$. Очевидно, отри- ательное значение $\frac{1}{2} \ln f_1 - \ln f_2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{DkT} \left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right)$ с уменьшением ди- лектрической постоянной увеличивается; следовательно, значение $\ln K$ олжно уменьшаться. Для реакции обменной адсорбции Li^+ следует ожи- ать, что с уменьшением диэлектрической постоянной среды постоянная бмена K будет не уменьшаться, а, наоборот, увеличиваться, так как азность $\left(\frac{1}{\alpha_{Ca^{2+}}} - \frac{1}{\alpha_{Li^+}}\right)$, отрицательная в водном растворе, становится этаноло-водных смесях положительной и возрастает по мере увеличения одержания спирта в растворителе в связи с тем, что размеры сольва- ированного Li^+ превосходят размеры гидратированного и вытесняемого двухвалентного иона.

Для реакций обменной адсорбции: $[Ca^{2+}] + Li^+$, $[Ca^{2+}] + Na^+$, $[Ca^{2+}] + K^+$, $Ba^{2+}] + Na^+$, $[Ba^{2+}] + K^+$, нами было рассчитано изменение $\lg K$, обусловленное изменением величины $\frac{1}{2} \lg f_1 - \lg f_2$ при изменении диэлектри- кой постоянной растворителя.

Подставляя значения постоянных в уравнение (8), получаем

$$\frac{1}{2} \lg f_1 - \lg f_2 = \frac{1}{2,3} \frac{1}{2} \frac{(4,803)^2 \cdot 10^{-20}}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 2,98} \frac{1}{D} \left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right)$$

или

$$\frac{1}{2} \lg f_1 - \lg f_2 = 121,947 \frac{1}{D} \left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right).$$

Значения α взяты из работ Скатчарда [22,23]. Рассчитанные вели- чины $\left(\frac{1}{2} \lg f_1 - \lg f_2\right)$ в воде и в этаноло-водных смесях представлены в табл. 3 и сопоставлены с экспериментально найденными изменениями $\lg K$ при равных изменениях диэлектрической постоянной растворителя.

Таблица 3

Схемы обменных реакций	D растворителя	$\lg \frac{\sqrt{f_1}}{f_2}$	$\Delta \lg \frac{\sqrt{f_1}}{f_2}$	Обменные реакции на глауконите				Обменные реакции на волконскоите			
				Уравнение (2)		Уравнение (1)		Уравнение (2)		Уравнение (1)	
				K	$\Delta \lg K$	K	$\Delta \lg K$	K	$\Delta \lg K$	K	$\Delta \lg K$
[Ca] + Li$^+$	78,5	—0,01	0,32	12,70	0,33	36,80	0,45	10,95	0,26	83,40	0,20
	28,0	0,31		27,30		103,00		19,85		132,30	
[Ca] + Na$^+$	78,5	—0,24	—0,26	10,30	—0,29	34,40	—0,35	5,72	—0,42	39,70	—0,44
	38,0	—0,50		5,30		15,30		2,18		14,10	
[Ca] + K$^+$	78,5	—0,21	—0,22	2,43	—0,55	6,40	—0,74	0,55	—0,66	2,45	0,81
	38,0	—0,43		0,68		1, 6		0,12		0,38	
[Ba] + Na$^+$	78,5	—0,34	—0,36					6,38	—0,19	43,20	—0,12
	38,0	—0,70						4,13		32,50	
[Ba] + K$^+$	78,5	—0,31	—0,32	2,64	—0,40	5,15	0,35	0,53	0,40	2,61	—0,35
	38,0	—0,63		1,05		2.28		0,21		1,16	

Полученные расчетные величины $\Delta\lg\frac{\sqrt{f_1}}{f_2}$ дают возможность установить лишь вероятный порядок изменения $\ln K$ с изменением диэлектрической постоянной растворителя ввиду приближенности значений α и сделанного допущения о равенстве ионных атмосфер. Тот факт, что определенные $\Delta\lg K$ и полученные расчетным путем $\Delta\lg\frac{\sqrt{f_1}}{f_2}$ представляют собой величины одного порядка, разрешает предполагать, что зависимость между постоянной обмена K и диэлектрической постоянной растворителя объясняется в основном влиянием последней на коэффициенты активностей ионов в растворе. Это подтверждается также тем, что изменения логарифмов констант, рассчитанных по уравнениям (1) и (2), очень близки по своему значению. В случае изменения величин обмена с изменением

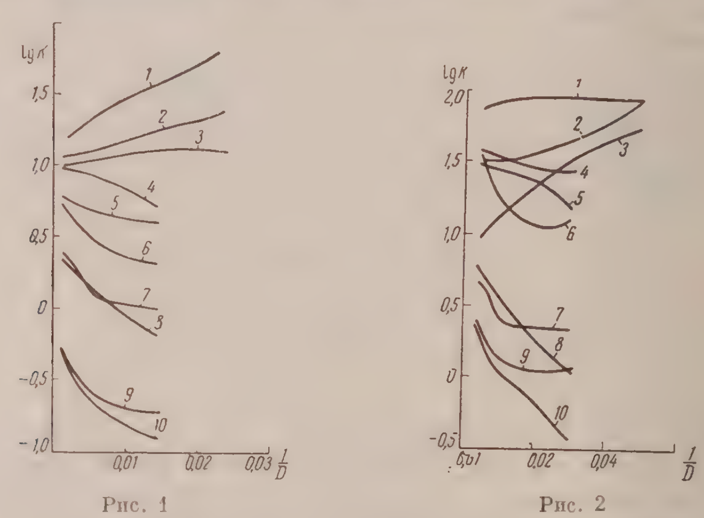


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg K - f(1/D)$. Значения K вычислены по уравнению (1) для систем: *1* — каолинит — Ca + LiCl; *2* — глауконит — Ca + LiCl; *3* — волконскоит — Ca + LiCl; *4* — глауконит — Ca + NaCl; *5* — волконскоит — Ba + NaCl; *6* — волконскоит — Ca + NaCl; *7* — глауконит — Ba + KCl; *8* — глауконит — Ca + KCl; *9* — волконскоит — Ba + KCl; *10* — волконскоит — Ca + KCl

Рис. 2. Зависимость $\lg K - f(1/D)$. Значения K вычислены по уравнению (2) для систем: *1* — волконскоит — Ca + LiCl; *2* — глауконит — Ca + LiCl; *3* — каолинит — Ca + LiCl; *4* — волконскоит — Ba + NaCl; *5* — глауконит — Ca + NaCl; *6* — волконскоит Ca + NaCl; *7* — глауконит — Ba + KCl; *8* — глауконит — Ca + KCl; *9* — волконскоит — Ba + KCl; *10* — волконскоит — Ca + KCl.

диэлектрической постоянной среды логарифмы констант, рассчитанных по уравнениям (1) и (2), менялись бы в различной степени вследствие изменения соотношения адсорбированных катионов.

Сделанное для проведения расчетов допущение о равенстве ионных атмосфер оказалось неправильным; оно было опровергнуто полученными экспериментальными данными. Из математического выражения зависимости $\lg\frac{\sqrt{f_1}}{f_2}$ от обратного значения диэлектрической постоянной растворителя $(1/D)$ видно, что она должна быть прямой; следовательно, и зависимость $\lg K = f(1/D)$ также должна выражаться прямой. Полученные на основании экспериментальных данных кривые зависимости $\lg K = f(1/D)$ оказались непрямолинейными (рис. 1, 2). Очевидно, $\varkappa_1 \neq \varkappa_2$, и для логарифма отношения коэффициентов активностей следует пользоваться

ыражением

$$\frac{1}{2}\lg f_1 - \lg f_2 = \frac{1}{2,3}\,\frac{1}{2}\,\frac{e^2}{DkT}\left[\left(\frac{1}{\alpha_1}-\frac{1}{\alpha_2}\right)-(\varkappa_1-\varkappa_2)\right], \qquad (7')$$

де $\varkappa = f(D, \mu, c)$, μ — ионная сила раствора, c — концентрация иона в растворе, или уравнением

$$\frac{1}{2}\lg f_1 - \lg f_2 = \frac{1}{4,6}\,\frac{e^3}{kT}\left(\frac{1}{\alpha_1}-\frac{1}{\alpha_2}\right)\frac{1}{D} - \frac{1}{4,6}\,\frac{e^2}{kT}\left(\varphi_{(\mu_1 c_1)} - \varphi_{(\mu_2 c_2)}\right)\frac{1}{D^{3/2}}. \qquad (9)$$

Согласно уравнению (9) зависимость $\lg K = f(1/D)$ должна выражаться кривой второго порядка. В связи с тем, что концентрация вытесняющего иона всегда больше вытесняемого, второй член уравнения всегда выражается положительной параболой, первый член — положительной или отрицательной прямой, в зависимости от соотношения радиусов обменивающихся ионов. В случае, когда радиус вытесняющего иона меньше, чем вытесняемого, т. е. $\alpha_2 < \alpha_1$, $\left(\frac{1}{\alpha_1}-\frac{1}{\alpha_2}\right) < 0$, имеем спадающую прямую и положительную параболу. Суммарная кривая имеет вид гиперболы. Такие кривые получены при обмене ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} на ионы K^+ и Na^+. В случае когда радиус вытесняющего иона больше, чем радиус вытесняемого, $\alpha_2 < \alpha_1$ и $\left(\frac{1}{\alpha_1}-\frac{1}{\alpha_2}\right) > 0$, получается сочетание прямой с положительным угловым коэффициентом и положительной параболой, т. е. кривая параболического вида. Параболическая кривая была получена при обменной адсорбции иона Li^+.

Характер кривых должен определяться размерами обменивающихся ионов и их концентрациями: чем больше разница в значениях α_1 и α_2, тем больше угол прямой, и чем меньше концентрации обменивающихся ионов, тем меньше значение параболической зависимости. Очевидно, при обмене на адсорбентах с меньшей емкостью зависимость $\lg K = f(1/D)$ в большей степени должна приближаться к прямолинейной.

Действительно, из полученных зависимостей $\lg K = f(1/D)$ (рис. 1, 2) видно, что чем меньше величина обмена, тем более прямолинейный характер имеет эта зависимость.

При обменной адсорбции одинаковых ионов получены подобные кривые зависимости.

Выводы

1. Найдено, что влияние на константу обмена диэлектрической постоянной растворителя определяется главным образом ее влиянием на отношение коэффициентов активностей ионов в растворе.

2. Установлено, что зависимость $\lg K = f(1/D)$ графически выражается кривой второго порядка, характер которой определяется размерами обменивающихся ионов и их способностью к сольватации, а также концентрацией ионов в растворе (величиной ионной атмосферы).

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила
8.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Прянишникова, Тр. ВИУАА, 2, 107, 1935.
2. Н. А. Измайлов и Т. Ф. Францевич-Заблудовская, Ж. общ. химии, 16 501, 1946.
3. R. E. Kressman, and J. A. Kitchener, J. Chem. Soc., 51, 1211, 1949.
4. Е. А. Матерова, Ж. Л. Верт и Г. П. Гринберг, Ж. общ. химии, 24, 953, 1954.
5. А. Т. Давыдов и Р. Ф. Скоблионок, Тр. Н.-и. ин-та химии ХГУ, 10, 195, 205; 1953; 12, 297, 1954.
6. А. Т. Давыдов и Л. И. Поцировская. Тр. Н. и. ин та химии ХГУ, 12, 303, 1954.
7. А. Т. Давыдов и Р. Ф. Скоблионок, Ж. общ. химии, 26, 350, 1956.

8. А. Т. Давыдов и Р. Ф. Скоблионок, Коллоидн. ж., 18, 163, 1956.
9. G. Wigner u. H. Jenny, Koll.-Z., 42, 270, 1927.
10. Д. Н. Стражеско, Ж. физ. химии, 14, 964, 1940,
11. Д. Н. Стражеско, Сб. работ по физической химии, Изд-во АН СССР, 1947 стр. 413.
12. Н. А. Шилов и С. М. Певзнер, ЖРФ ХО, 59, 158, 1927.
13. М. М. Дубинин, ЖРФ-ХО, 59, 1043, 1927.
14. Б. П. Никольский и В. И. Парамонова, Усп. химии, 8, 1535 1939.
15. Б. П. Никольский, Ж. физ. химии, 10, 495, 1937.
16. А. Н. Иванов и Е. Н. Гапон, Ж. физ. химии, 15, 659, 1941.
17. А. Т. Давыдов, Тр. Н.-и. ин та химии ХГУ, 10, 274, 1953.
18. Р. Ф. Скоблионок, Диссертация, 1953, стр. 93.
19. Е. Н. Гапон, Ж. общ. химии, 3, 145, 1933; 7, 1438, 1937.
20. Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, 23, 647, 1949.
21. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, 1941, 107.
22. G. Scatchard, J. Amer. Chem. Soc., 47, 2098, 1925.
23. G. Scatchard and R. Tefft, J. Amer. Chem. Soc., 52, 2212, 2272, 1930.

THE EFFECT OF THE MEDIUM ON ION EXCHANGE ADSORPTION

THE DEPENDENCE OF THE EXCHANGE CONSTANT ON THE DIELECTRIC CONSTANT OF THE SOLVENT

A. T. Darydor* and *R. F. Skoblionok (Kharkov)

Summary

The effect onthe exchange constant K of the dielectric constant of the solvent is largely determined by its effect on the activity coefficients of the dissolved ions. It has been shown that the expression $\log K = f(1/D)$ may be depicted by an exponential curve of the second degree, the nature of which is determined by the dimensions of the exchanging ions, their solvation capacity and by the ionic concentration of the solution (the magnitude of the ionic atmosphere).

a) If the radius of the displacing ion is less than that of the ion being displaced then with decrease in the latter K decreases and the adsorption increases. This also is observed when with fall in the value of the dielectric constant of the medium the radius of the displacing ion increases more than does the radius of the ion being displaced.

b) If the radius of the displacing ion is greater than that of the ion being displaced and their values change little with change in the dielectric constant, then with decreasing value of the latter K increases, the adsorption falling. This also occurs when with decrease in the electric constant the radius of the displacing ion increases more than that of the ion being displaced (or the radius of the displaced ion decreases more than that of the displacing ion).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 8

ПРАВИЛО ПОРЯДКА ДЛЯ НЕПЛОСКИХ МОЛЕКУЛ ТИПА XY_3 и XY_4

Г. И. Рыбакова и В. П. Морозов

Как известно, правилами порядка принято называть теоремы, устанавливающие границы возможного смещения основных частот молекулярных колебаний при изотопическом замещении атомов [1]. Изучение трехатомных нелинейных симметричных гидридов и дейтеридов показало, что такого рода теоремы оказываются полезными при определении частот нормальных колебаний замещенных молекул [2].

В настоящей статье дается вывод правила порядка для неплоских молекул типа XY_n при $n = 3$ и $n = 4$.

Рассмотрим две изотопические модификации XY_n и $X'Y'_n$. Вековые уравнения этих молекул в результате приведения по симметрии распадаются на ряд уравнений порядка не выше второго.

Запишем приведенное вековое уравнение второго порядка для модификации XY_n

$$|AK - \lambda E| = 0 \tag{1}$$

соответствующее уравнение для модификации $X'Y'_n$

$$|A'K - \lambda' E| = 0. \tag{2}$$

Здесь

$$A = \begin{pmatrix} A_1 & A_2 \\ A_2 & A_3 \end{pmatrix}, \quad A' = \begin{pmatrix} A'_1 & A'_2 \\ A'_2 & A'_3 \end{pmatrix}$$

— приведенные матрицы кинематических коэффициентов первой и второй изотопических молекул соответственно,

$$K = \begin{pmatrix} K_1 & K_2 \\ K_2 & K_3 \end{pmatrix}$$

— приведенная матрица динамических коэффициентов, $\lambda = 4\pi^2c^2\omega^2$; $\lambda' = 4\pi^2c^2\omega'^2$, причем ω и ω' — нулевые частоты в $см^{-1}$. Термин «нулевые частоты» применяется здесь в смысле Герцберга [3] и означает основные частоты молекулярных колебаний, соответствующие бесконечно малым значениям амплитуд.

Развернем детерминанты (1) и (2) по степеням λ и λ' и затем на основании свойств корней квадратных уравнений перейдем к совокупности равенств:

$$\begin{aligned} &A_1K_1 + 2A_2K_2 + A_3K_3 = S, \qquad &A'_1K_1 + 2A'_2K_2 + A'_3K_3 = S', \\ &(A_1A_3 - A_2^2)(K_1K_3 - K_2^2) = p, \qquad &(A'_1A'_3 - A'^2_2)(K_1K_3 - K_2^2) = p', \end{aligned} \tag{3}$$

где

$$S = \lambda_1 + \lambda_2, \quad S' = \lambda'_1 + \lambda'_2, \quad p = \lambda_1\lambda_2, \quad p' = \lambda'_1\lambda'_2.$$

Полученная система содержит три независимых уравнения относительно приведенных динамических коэффициентов K_1, K_2, K_3, так как два последних уравнения в (3) являются тождественными при применении нулевых частот. Решая данную систему простейшим способом — способом исключения неизвестных — приходим к квадратному уравнению

относительно какой-либо неизвестной K_i. Дискриминант такого квадра ного уравнения будет иметь вид:

$$D_i = C_i \{-\Delta [\Delta S'^2 - (\Delta_1 + \Delta_2) SS' + \Delta' S^2] - [(\Delta_1 + \Delta_2)^2 - 4\Delta\Delta'] p\},$$

где

$$\Delta = A_1A_3 - A_2^2, \quad \Delta' = A_1'A_3' - A_2'^2, \quad \Delta_1 = A_1A_3' - A_2A_2', \quad \Delta_2 = A_1'A_3 - A_2A_2'$$

C_i для уравнения относительно K_1 будет:

$$C_1 = 16 (A_2A_3' - A_2'A_3)^2;$$

для уравнения относительно K_2:

$$C_2 = 4 (A_3A_1' - A_3'A_1)^2,$$

для уравнения относительно K_3:

$$C_3 = 16 (A_2A_1' - A_2'A_1)^2,$$

откуда следует, что

$$C_i > 0, \quad (i = 1, 2, 3).$$

Полагая спектр замещенной молекулы неизвестным, рассмотрим д скриминант D_i как функцию параметра $S' = \lambda_1' + \lambda_2'$. Нетрудно убедитьс что $D_i = D_i(S')$ представляет собой уравнение параболы, обращенн ветвями в сторону отрицательных ординат и пересекающей ось абсци в точках:

$$S_1' = \frac{1}{2\Delta}\left[\Delta_0 S - \sqrt{\Delta_0^2 - 4\Delta\Delta' q}\right], \quad S_2' = \frac{1}{2\Delta}\left[\Delta_0 S + \sqrt{\Delta_0^2 - 4\Delta\Delta' q}\right],$$

где $\Delta_0 = \Delta_1 + \Delta_2$, $q = \lambda_1 - \lambda_2$, причем ради определенности положен $\lambda_1 > \lambda_2$.

Из требования вещественности значений K_i вытекает условие

$$D_i(S') \geqslant 0,$$

которое дает возможность определить область допустимых значений пар метра S' (см. рисунок)

$$S_1' \leqslant S' \leqslant S_2'.$$

Покажем, что интервал (8) является полностью положительным.

Действительно, с одной стороны, в соответствии с условием малы колебаний (см. [4], стр. 137) уравнение (2) должно иметь по крайн мере одну совокупность положительных корней $\lambda_1' > 0$, $\lambda_2' > 0$ с соотве ствующим значением параметра $S_0' = \lambda_1' + \lambda_2' > 0$. С другой сторон легко убедиться, что

$$D_i(0) = -C_i(\Delta\Delta' q^2 + \Delta_0^2 p) < 0,$$

ибо $C_i > 0$ по (5) и $\Delta = A_1A_3 - A_2^2 > 0$, $\Delta' = A_1'A_3' - A_2'^2 > 0$, как гла ные миноры матрицы кинетической энергии, которая всегда остает положительной (см. [4], стр. 46). Отсюда ясно, что интервал (8) лежи справа от оси ординат (см. рисунок).

На основании неравенства (8) и правила произведений [3,5]

$$\frac{\lambda_1'\lambda_2'}{\lambda_1\lambda_2} = \frac{\Delta'}{\Delta},$$

приходим к соотношению, определяющему интервал допустимых зн чений λ_i'

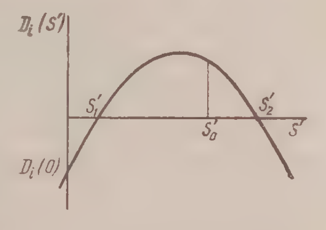
$$\frac{1}{2\Delta}\left[\Delta_0 - \sqrt{\Delta_0^2 - 4\Delta\Delta'}\right]\lambda_i \leqslant \lambda_i' \leqslant \frac{1}{2\Delta}\left[\Delta_0 + \sqrt{\Delta_0^2 - 4\Delta\Delta'}\right]\lambda_i.$$

Очевидно, что интервал, определяемый неравенством (11), также полностью положителен. Это следует из того, что сумма $S' = \lambda_1' + \lambda_2'$ всегда положительна, как было показано выше; кроме того, $\lambda_1'\lambda_2'$ также всегда положительно, как это ясно из (9) и (10).

Последнее утверждение позволяет извлечь квадратный корень из левой и правой части неравенства (11)

$$\left\{\frac{1}{2\Delta}\left[\Delta_0 - \sqrt{\Delta_0^2 - 4\Delta\Delta'}\right]\right\}^{1/2}\omega_i \leqslant \omega_i' \leqslant \left\{\frac{1}{2\Delta}\left[\Delta_0 + \sqrt{\Delta_0^2 - 4\Delta\Delta'}\right]\right\}^{1/2}\omega_i. \quad (12)$$

Полученное выражение представляет собой правило порядка, определяющее границы смещения частот нормальных колебаний при изотопическом замещении атомов в молекуле. Следует заметить, что выражение (12) может быть применено к молекулам любых конфигураций, если среди их приведенных вековых уравнений имеются уравнения второго порядка.



Для того чтобы правило порядка написать через молекулярные данные, необходимо составить выражения приведенных кинематических коэффициентов A_i и подставить в (12). Составление A_i может быть выполнено при помощи общего метода М. А. Ельяшевича [5—11].

Проведя указанные вычисления для пирамидальных молекул типа XY_3, мы получим для симметрических колебаний (тип симметрии A_1), правило порядка в виде:

$$\left(\frac{m}{m_1}\right)^{1/2}\omega_i \leqslant \omega_i' \leqslant \left(\frac{Mm}{M_1m_1}\,\frac{M_1 + 3m_1}{M + 3m}\right)^{1/2}\omega_i \qquad (i = 1, 2), \qquad (13)$$

и для дважды вырожденных колебаний (тип симметрии E) в виде:

$$\left(\frac{m}{m_1}\right)^{1/2}\omega_i \leqslant \omega_i' \leqslant \left[\frac{Mm}{M_1m_1}\,\frac{M_1(2+\cos\varphi) + 3m_1(1-\cos\varphi)}{M(2+\cos\varphi) + 3m(1-\cos\varphi)}\right]^{1/2}\omega_i \quad (i = 3, 4). \quad (14)$$

Аналогичные вычисления для трижды вырожденных колебаний молекулы XY_4 (тип симметрии F) дают

$$\left(\frac{m}{m_1}\right)^{1/2}\omega_i \leqslant \omega_i' \leqslant \left[\frac{Mm}{M_1m_1}\,\frac{M_1(1+\cos\varphi) + 2m_1(1-\cos\varphi)}{M(1+\cos\varphi) + 2m(1-\cos\varphi)}\right]^{1/2}\omega_i \quad (i = 3, 4). \quad (15)$$

Здесь приняты обозначения: φ — угол между валентными связями M и M_1 — массы центральных атомов X и X′ соответственно (ради определенности принято $M_1 > M$), m и m_1 — массы крайних атомов Y и Y′ соответственно (принято $m_1 > m$).

Две другие частоты молекулы XY_4, ω_1 и ω_2 (симметрия A_1 и E) связаны с соответствующими частотами молекулы $X'Y_4'$ ω_1' и ω_2' точными правилами произведений и поэтому не были рассмотрены здесь.

Покажем, что правило порядка может быть применено для приближенного определения частот колебаний замещенной модификации, если известны частоты исходной. Будем определять значения ω_i' путем усреднения крайних значений соответствующих интервалов (13) — (15). Тогда максимальная абсолютная погрешность будет не больше половины интервала. Так, например, для симметрических колебаний молекулы XY_3' максимальная абсолютная погрешность будет:

$$\delta\omega_i' = \frac{1}{2}\left(\frac{m}{m_1}\right)^{1/2}\left[\left(\frac{1 + 3\frac{m_1}{M_1}}{1 + 3\frac{m}{M}}\right)^{1/2} - 1\right]\omega_i. \qquad (16)$$

Максимальная относительная погрешность получится, если разделит (16) на наименьшее возможное значение ω_i':

$$E_{\text{макс}} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{1+3\frac{m_1}{M_1}}{1+3\frac{m}{M}}\right)^{1/2} - 1\right]. \qquad (17$$

Для дважды вырожденных колебаний молекулы XY_3' получим анало гично

$$E_{\text{макс}} = \frac{1}{2}\left\{\left[\frac{(2+\cos\varphi)+3\frac{m_1}{M_1}(1-\cos\varphi)}{(2+\cos\varphi)+3\frac{m}{M}(1-\cos\varphi)}\right]^{1/2} - 1\right\}, \qquad (18$$

и для трижды вырожденных колебаний молекулы XY_4' будем иметь

$$E_{\text{макс}} = \frac{1}{2}\left\{\left[\frac{(1+\cos\varphi)+2\frac{m_1}{M_1}(1-\cos\varphi)}{(1+\cos\varphi)+2\frac{m}{M}(1-\cos\varphi)}\right]^{1/2} - 1\right\}. \qquad (19$$

Из формул (17) — (19) видно, что при $M_1 \gg m_1$ и $M \gg m$ $E_{\text{макс}}$ близк к нулю, т. е. для молекул с тяжелыми центральными атомами правил порядка должно давать достаточно хорошее приближение.

Выводы

1. Определены границы сдвига корней вековых уравнений второг порядка при изотопическом изменении коэффициентов соответствующе матрицы кинетической энергии.

2. Получено правило порядка для пирамидальных молекул тип аммиака и тетраэдрических молекул типа метана.

3. Показано, что правило порядка даст возможность определить пр ближенные значения частот колебаний замещенных модификаций, есл молекула содержит тяжелый центральный атом.

Глазовский педагогический институт
Днепропетровский
химико-технологический институт

Поступила
26. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Гальверсон, Химия изотопов, сб. № 2, ИИЛ, 1948.
2. В. П. Морозов, Ж. физ. химии, 27, 233, 1953.
3. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молеку ИИЛ, М., 1949.
4. Ф. П. Гантмахер и М. Г. Крейн, Осцилляционные матрицы и ядра малые колебания механических систем, ГИТТЛ, М.— Л., 1950.
5. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степано Колебания молекул, 1, ГИТТЛ, М.— Л., 1949.
6. М. А. Ельяшевич, Докл. АН СССР, 28, 605, 1940.
7. М. А. Ельяшевич, Ж. физ. химии, 14, 1381, 1941.
8. М. А. Ельяшевич, Ж. физ. химии, 15, 831, 1941.
9. М. А. Ельяшевич, Ж. физ. химии, 15, 847, 1951.
10. М. А. Ельяшевич, Ж. экспер. и теор. физики, 13, 65, 1943.
11. М. А. Ельяшевич, Успехи физ. наук, 28, 482, 1946.

ORDER RULE FOR NON-PLANAR MOLECULES OF THE TYPE XY_3 AND XY_4

***G. I. Rybakova* and *V. P. Morozov* (Dnepropetrovsk)**

Summary

In this study an examination has been made of pyramidal and tetrahedral molecul of the type of ammonia and methane. For these structures proof has been given of the i equalities establishing the boundaries of the possible shift in normal vibration frequenci on the complete isotopic substitution of atoms (order rules). The inequalities obtained a also given in the general form applicable in the study of molecules of other configuratio having secular equations of the second order. The order rules have been shown to pe mit determination of the fundamental vibration frequencies of isotopic molecules.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXII 1958 № 8

МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ БЕЗ ЗНАНИЯ ИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

Ю. П. Маслов и П. Г. Маслов

Широко известно [1—3], что для расчета термодинамических свойств эх или иных соединений необходимо знать не только строение их моле-ул, но и достаточно надежно интерпретированные колебательные спек-ры. Если последние неизвестны или неинтерпретированы, то в соответ-твии с известной точкой зрения вычислить термодинамические свойства оответствующих соединений невозможно [2, 3].

Однако в последнее время были предложены методы, позволяющие пределять термодинамические свойства практически для всех членов нтересуемого гомологического ряда по известной структуре и колебатель-ым спектрам молекул лишь для одного-двух представителей, доста-очно удаленных от начала ряда [4].

В настоящей работе рассматривается метод расчета термодинамических войств органических и неорганических соединений также без знания их олебательных спектров. Он основан на известной структуре и колебатель-ых спектрах молекул других, часто более простых, соединений, могу-щих принадлежать, вообще говоря, и к другим гомологическим рядам оединений. Метод пригоден для определения термодинамических войств галоидозамещенных метана, этана, этилена, этина и других со-динений. Сюда же следует отнести соединения, один или несколько ато-юв молекул которых замещены атомами химических элементов, принад-лежащих к одной из подгрупп таблицы Д. И. Менделеева и др.

Авторы в одной из работ [5] показали, что колебательные спектры по-обных соединений обладают, если можно так выразиться, свойством ддитивности; точнее говоря, частоты колебательных спектров одних оединений можно вычислить путем комбинации соответствующих частот олебательных спектров других. Вычисленный таким способом спектр олучил название условного спектра соединения [5]. Как выяснено в работе [5], условные спектры в термодинамическом отношении практи-чески равноценны действительным колебательным спектрам искомых соединений; различие лежит в пределах ошибок, допускаемых при рас-чете термодинамических свойств по молекулярным данным [3, 6]. Это обстоятельство и лежит в основе рассматриваемого метода.

Первый вариант метода является очевидным. Зная хорошо интерпре-тированный условный колебательный спектр данного соединения, изве-стными методами статистической термодинамики вычисляется доля искомого термодинамического свойства, обусловленная колебаниями мо-лекул. Затем, при наличии соответствующих дополнительных молекуляр-ных данных, находится полная величина искомого свойства.

Более привлекателен второй вариант метода. Не ограничивая общно-сти, рассмотрим семейство галоидозамещенных соединений, получаю-щихся из основного BH_n путем частичного или полного замещения атомов H атомами галоидов F, Cl, Br и J. Ясно, что молекулы всех представителей семейства содержат одинаковое число атомов и определяются равным чис-лом степеней свободы. Кроме того, молекулы всех представителей имеют

общую незамещенную структурную группу атомов B, могущую включа волчки, т. е. обладать заторможенными или свободными вращениями; п этом замещающие атомы, вообще говоря, могут изменять характер то мозящих сил. Впрочем, учет заторможенных вращений имеет значен лишь для газообразной фазы вещества и, быть может, для достаточ разбавленных растворов. Для твердой и жидкой фаз наличие заторм женных или свободных вращений маловероятно.

Заметим, что в случае семейства галоидозамещенных метана неизме ная структурная группа B состоит всего лишь из одного атома углерод в случае семейства галоидоэтиленов — из двух атомов углерода, соед ненных двойной связью, и т. д.

Задача состоит в том, чтобы найти значения данного термодинам ческого свойства A для всего семейства соединений, зная величину это свойства, при тех же внешних условиях, лишь для нескольких просте ших представителей того же семейства, например для BH_n, BF_n, BCl BBr_n, BJ_n, BH_2F_{n-2} и BH_2Cl_{n-2}. При этом предполагается также, ч известны числа симметрии σ, молекулярные веса M и заданы или могу быть вычислены произведения главных моментов инерции D для вс представителей избранного семейства соединений.

Как известно [5], химическая формула любого из членов семейст соединений может быть получена из химических формул для простейши из представителей путем элементарных математических операций, ес условиться выполнять последние над однотипными атомами. В частност когда за исходные выбраны простейшие пять соединений упомянуто выше семейства, т. е. BH_n, BF_n, BCl_n, BBr_n и BJ_n, химическая форму любого из остальных членов найдется из соотношения вида:

$$BH_mF_pCl_qBr_kJ_r = \frac{1}{n}(mBH_n + pBF_n + qBCl_n + kBBr_n + rBJ_n), \quad (1)$$

где $n = m + p + q + k + r$ равно общему числу атомов, которые уже з мещены или могут быть замещены в данном соединении. Например, п $n = 4$ и $B = C$, т. е. в случае семейства галоидозамещенных метан химическая формула соединения CH_2FCl по соотношению (1) найдется та

$$CH_2FCl = \frac{1}{4}(2CH_4 + CF_4 + CCl_4) = C_{4/4}H_{8/4}F_{4/4}Cl_{4/4} = CH_2FCl. \quad (2)$$

Если же в качестве исходных, простейших привлекаются и други представители семейства, например BH_2F_{n-2} и т. д., формулы остальны членов семейства находятся по соотношениям несколько иного вида, че (1) и (2). Для этой цели химические формулы избранных простейши представителей комбинируются таким образом, чтобы полное число ат мов данного сорта, которое содержится в комбинируемых формула поделенное на общее число последних, давало число атомов этого ж вида в химической формуле интересуемого члена семейства. Так, пр n-четном

$$BH_{n/2}F_{n/2} = 0,5\,(BH_{n-2}F_2 + BH_2F_{n-2}) \quad (3)$$

и т. д.

Объединяя равенства (1) и (3) в одно, нетрудно получить общ соотношение для химической формулы $B\prod_i X^i_{n_i}$ любого из членов избра ного выше семейства, выражающейся через соответствующие формул $B\prod_i X^i_{m_{ji}}$ простейших из соединений, а именно:

$$B\prod_i X^i_{n_i} = \frac{1}{s}\sum_j \delta_j B\prod_i X^i_{m_{ji}}; \quad (4)$$

ри этом

$$s = \sum_j \delta_j \tag{5}$$

редставляет собой общее число комбинируемых химических формул, ключая повторяющиеся; кроме того, при фиксированном индексе i

$$n_i = \frac{\sum\limits_j m_{ji}}{s} \quad (\text{при} \;\; i = \text{const}), \tag{6}$$

ричем правая часть может быть либо нулем, либо целым числом; i — число, показывающее, сколько раз повторяется химическая формула го простейшего из соединений, т. е. $\text{П}\underset{i}{\text{X}}{}^{i}_{m_{ji}}$ ($j = \text{const}$) в соотношении (4).

Далее, как показано в нашей работе [5], часть неизвестного термодинамического свойства A любого члена семейства $\text{В}\underset{i}{\text{П}}\text{X}^{i}_{n_i}$, обусловленая колебаниями молекул, в том числе крутильными колебаниями, при иксированных, одинаковых внешних условиях определяется через величины того же свойства для простейших представителей $\text{В}\underset{i}{\text{П}}X^{i}_{m_{ji}}$ по форулам типа (1) — (4).

Иначе говоря, в общем случае

$$A^{(k)}_{\text{В}\underset{i}{\text{П}}\text{X}^{i}_{n_i}} = \frac{1}{s}\sum_j \delta_j A^{(k)}_{\text{В}\underset{i}{\text{П}}\text{X}^{i}_{m_{ji}}}. \tag{7}$$

В частности, когда известны значения $A^{(k)}$ лишь для простейших пяти ленов избранного выше семейства: BH_n, BF_n, BCl_n, BBr_n и BJ_n, велиина того же свойства для остальных представителей может быть найена из более простого соотношения типа (1), а именно:

$$A^{(k)}_{\text{В}\underset{i}{\text{П}}\text{X}^{i}_{n_i}} = A^{(k)}_{\text{BH}_m\text{F}_p\text{Cl}_q\text{Br}_k\text{J}_r} =$$
$$= \frac{1}{n}\left(mA^{(k)}_{\text{BH}_n} + pA^{(k)}_{\text{BF}_n} + qA^{(k)}_{\text{BCl}_n} + kA^{(k)}_{\text{BBr}_n} + rA^{(k)}_{\text{BJ}_n}\right). \tag{8}$$

Есть основания предполагать, что доля термодинамического свойства A искомого соединения семейства, зависящая от возможных заторможеных вращений, может быть получена через соответствующие доли простейших представителей также по формулам типа (7) и (8). Действительно, с повышением температуры T крутильные колебания переходят в заторможенные вращения постепенно, о чем свидетельствует плавное изменение термодинамических свойств с повышением температуры. Тем не менее, без дальнейших исследований делать окончательное заключение об этом преждевременно. Поэтому во всех формулах ниже соответствующий член выделен в особое слагаемое. Однако в тех случаях, когда характер заторможенных вращений внутри молекул данного соединения неизвестен и соответствующую долю термодинамического свойства A оценить обычными методами нельзя [1, 7], но она известна для простейших из представителей семейства соединений, в первом приближении ее разумно находить по формулам (2) и (7).

Наконец, составляющие термодинамического свойства A искомого соединения, зависящие от поступательных [1, 7]:

$$A_{(\text{п})} = R\,({}^5/_2 \ln T - \ln p + {}^3/_2 \ln M - 1{,}164),$$

и вращательных степеней свободы жесткой молекулы [1,7]:

$$A_{(\text{ж. вр.})} = R\,({}^3/_2 \ln T + {}^1/_2 \ln D - \ln \sigma + 134{,}685),$$

сами по себе нельзя определять по соотношениям типа (2), (7). Однако, очевидно, что их части

$$A_{(п)}-\frac{3R}{2}\ln M=R\left(\frac{5}{2}\ln T-\ln p-1{,}164\right)$$

и

$$A_{(\text{ж. вр.})}-\frac{R}{2}\ln D+R\ln\sigma=R\left(\frac{3}{2}\ln T+134{,}685\right),$$

соответственно, в точности удовлетворяют формулам (7), (8), так как они должны быть одинаковыми для всех представителей одного семейства соединений.

Таким образом можно написать следующее равенство:

$$\left[A_{(п)}+A_{(\text{ж. вр.})}-\frac{3R}{2}\ln M-\frac{R}{2}\ln D+R\ln\sigma\right]_t=$$

$$=\frac{1}{s}\sum_j\delta_j\,[A_{(п)}+A_{(\text{ж. вр.})}]_j-\frac{R}{s}\sum_j\delta_j\left[\frac{3}{2}\ln M+\frac{1}{2}\ln D-\ln\sigma\right]_j, \tag{9}$$

где из соображений удобства данное соединение $\underset{i}{\text{ВНХ}}{}^i_{n_i}$ обозначено через t, простейшие исходные $\underset{i}{\text{ВНХ}}{}^i_{m_j}$ — через j. Выражение (9) перепишем иначе, а именно:

$$[A_{(п)}+A_{(\text{ж. вр.})}]_t=\frac{1}{s}\sum_j\delta_j\,[A_{(п)}+A_{(\text{ж. вр.})}]_j-\frac{R}{2s}\left[\sum_j\delta_j\ln D_j-s\ln D_t\right]-$$

$$-\frac{3R}{2s}\left[\sum_j\delta_j\ln M_j-s\ln M_t\right]+\frac{R}{s}\left[\sum_j\delta_j\ln\sigma_j-s\ln\sigma_t\right], \tag{10}$$

Далее, по Питцеру [1,7], полная величина термодинамического свойства A соединения находится из соотношения вида:

$$A=A_{(п)}+A_{(к)}+A_{(\text{ж. вр.})}+A_{(\text{з. вр.})}, \tag{11}$$

где, как и выше, $A_{(п)}$ — доля свойства, обусловленная поступательными; $A_{(к)}$ — колебательными, $A_{(\text{ж. вр.})}$ — вращательными движениями молекулы, $A_{(\text{з. вр.})}$ — составляющая свойства A, зависящая от наличия возможных заторможенных вращений структурных групп внутри молекул. Наконец, принимая во внимание выражения (7), (10) и (11), нетрудно представить полную величину термодинамического свойства A любого из представителей t рассматриваемого семейства через его значения для простейших j, принятых за исходные, истинные, а именно

$$A_t=\frac{1}{s}\sum_j\delta_j A_j-\frac{R}{2s}\left[\sum_j\delta_j\ln D_j-s\ln D_t\right]-\frac{3R}{2s}\left[\sum_j\delta_j\ln M_j-s\ln M_t\right]+$$

$$+\frac{R}{s}\left[\sum_j\delta_j\ln\sigma_j-s\ln\sigma_t\right]+A_{(\text{з. вр.})\,t}. \tag{12}$$

Формула (12) и является искомым соотношением, дающим возможность определять интересуемое термодинамическое свойство A любого из членов t семейства, если оно будет известно при тех же условиях, для некоторых простейших соединений j. При этом доля $A_{(\text{з. вр.})\,t}$ данного соединения $t\,(\underset{i}{\text{ВНХ}}{}^i_{n_i})$, зависящая от возможных заторможенных вращений, либо находится обычным путем по Питцеру и Гвину [7] и др.,

бо оценивается приближенно по формуле типа (7), а именно:

$$A_{(\text{з. вр.})\,t} \approx \frac{1}{s} \sum_j \delta_j A_{(\text{з. вр.})\,j}, \tag{13}$$

ели соответствующие величины $A_{(\text{з. вр.})\,j}$ известны для простейших соединений j ($\text{ВПX}^{i}_{m_{ji}}$ под знаком i), принятых за исходные.

В частности, когда свойство A известно лишь для простейших пяти соединений $j = 1, 2, 3, 4, 5$, т. е. BH_n, BF_n, BCl_n, BBr_n и BJ_n указанного выше семейства, соответственно, расчетная формула (12) выглядит значительно проще; так, применительно к соединению $t = BH_mF_pCl_qBr_kJ_r$

$$A_t = \frac{1}{n}(mA_1 + pA_2 + qA_3 + kA_4 + rA_5) -$$
$$- \frac{R}{2n}[m \ln D_1 + p \ln D_2 + q \ln D_3 + k \ln D_4 + r \ln D_5 - n \ln D_t] -$$
$$- \frac{3R}{2n}[m \ln M_1 + p \ln M_2 + q \ln M_3 + k \ln M_4 + r \ln M_5 - n \ln M_t] +$$
$$+ R[\ln \sigma_1 - \ln \sigma_t]. \tag{14}$$

Непосредственно по соотношениям (12), (14) определяются энтропия S^0_t и потенциал $\Phi^* = -(Z^0 - H^0_0)/T$. Если же в формулах (12), (14) второе, третье и четвертое слагаемые предварительно умножить на температуру T, то получим выражение для нахождения свободной энергии $-(Z^0 - H^0_0)$. При этом соотношение (12) представится в виде:

$$-(Z^0 - H^0_0)_t = A_t = \frac{1}{s} \sum_j \delta_j A_j - \frac{RT}{2s}\left[\sum_j \delta_j \ln D_j - s \ln D_t\right] -$$
$$- \frac{3RT}{2s}\left[\sum_j \delta_j \ln M_j - s \ln M_t\right] + \frac{RT}{s}\left[\sum_j \delta_j \ln \sigma_j - s \ln \sigma_t\right] + A_{(\text{з. вр.})\,t}. \tag{15}$$

Очевидно, также легко было бы написать формулу для определения константы химического равновесия $\lg K$.

Общая формула для нахождения теплосодержания (энтальпии) $(H^0 - H^0_0)$ записывается много проще. Действительно,

$$H^0 - H^0_0 = (S^0 - \Phi^*)\,T,$$

или, с учетом равенств (12) или (14) применительно к S^0 и Φ^*:

$$(H^0 - H^0_0)_t = \frac{T}{s}\left[\sum_j \delta_j S^0_j - \sum_j \delta_j \Phi^*_j\right] = \frac{1}{s} \sum_j \delta_j (H^0 - H^0_0)_j + (H^0 - H^0_0)_{(\text{з. вр.})\,t}. \tag{16}$$

Таким образом, для вычисления энтальпии $(H^0 - H^0_0)$, теплоемкости C^0_p, энергии $(E^0 - E^0_0)$, теплот сгорания и теплот образования для всех представителей рассматриваемого или любого иного семейства применяется выражение типа:

$$A_t = \frac{1}{s} \sum_j \delta_j A_j + A_{(\text{з. вр.})\,t}; \tag{17}$$

в частности, в согласии с равенством (14)

$$A_t = \frac{1}{n}(mA_1 + pA_2 + qA_3 + kA_4 + rA_5) + A_{(\text{з. вр.})\,t}. \tag{18}$$

Для твердой и жидкой фаз, а также для растворов по соотношениям (17), (18) определяются также все остальные термодинамические свойства: S^0, Φ^*, $(Z^0 - H^0_0)$ и пр.

В случае молекул, не содержащих заторможенных вращений, последнее слагаемое $A_{(з.\ вр.)}$ во всех написанных выше соотношениях обращается в нуль, что сильно облегчает весь процесс расчета.

Точность расчета термодинамических свойств по формулам (8), (14), (18) для полностью галоидозамещенных членов семейства такая же, как и по более общим соотношениям (12), (15). Однако для неполностью галоидозамещенных представителей, содержащих водород, формулы (8), (14), (18) нередко дают несколько менее точный результат (см. таблицы ниже). В среднем же точность расчета рассматриваемым методом примерно такого же порядка, какую дают известные методы статистической термодинамики [1, 2, 7].

Для иллюстрации метода и сравнения его с другими методами, произведем расчет термодинамических свойств смешанных галоидозамещенных метана типа CX_2YZ; $CXYZP$; CX_3Y и CY_2X_2 (X, Y, Z, P водород или галоиды), для которых имеются соответствующие расчеты у Питцера и Геллеса [8].

Химические формулы указанных веществ, в соответствии с формулами (1) — (4), могут быть выражены как комбинации химических формул более простых веществ, в которых некоторые атомы водорода замещены атомами галоида одного-двух типов; действительно,

$$CX_2YZ = 0{,}5\,(CX_2Y_2 + CX_2Z_2) = C_{2/2}X_{4/2}Y_{2/2}Z_{2/2} = CX_2YZ; \qquad (19)$$

$$CXYZP = \frac{1}{3}\,(CXY_3 + CXZ_3 + CXP_3) = C_{3/3}X_{3/3}Y_{3/3}Z_{3/3}P_{3/3} = CXYZP; \qquad (20)$$

$$CX_3Y = 0{,}5\,(CX_4 + CX_2Y_2) = C_{2/2}X_{6/2}Y_{2/2} = CX_3Y; \qquad (21)$$

$$CX_2Y_2 = 0{,}5\,(CX_4 + CY_4) = C_{2/2}X_{4/2}Y_{4/2} = CX_2Y_2. \qquad (22)$$

Химические формулы других однотипных веществ получаются из формул (19) — (22) путем циклической перестановки X на Y, Y на Z и т. д. Формулы для определения термодинамических свойств указанных выше соединений, с учетом соотношений (19) — (22), легко получить из равенств (12) — (17). Они принимают следующий вид: для энтропии

$$S^0_{CX_2YZ} = 0{,}5\,(S^0_{CX_2Y_2} + S^0_{CX_2Z_2}) - \frac{R}{4}\,[\ln D_{CX_2Y_2} + \ln D_{CX_2Z_2} - 2\ln D_{CX_2YZ}] - \frac{3R}{4}\,[\ln M_{CX_2Y_2} + \ln M_{CX_2Z_2} - 2\ln M_{CX_2YZ}] + \frac{R}{2}\,[\ln \sigma_{CX_2Y_2} + \ln \sigma_{CX_2Z_2} - 2\ln \sigma_{CX_2YZ}]; \qquad (23)$$

$$S^0_{CXYZP} = \frac{1}{3}\,[S^0_{CXY_3} + S^0_{CXZ_3} + S^0_{CXP_3}] - \frac{R}{6}\,[\ln D_{CXY_3} + \ln D_{CXZ_3} + \ln D_{CXP_3} - 3\ln D_{CXYZP}] - \frac{R}{2}\,[\ln M_{CXY_3} + \ln M_{CXZ_3} + \ln M_{CXP_3} - 3\ln M_{CXYZP}] + R\,[\ln \sigma_{CXZ_3} - \ln \sigma_{CXYZP}]; \qquad (24)$$

$$S^0_{CX_3Y} = 0{,}5\,(S^0_{CX_4} + S^0_{CX_2Y_2}) - \frac{R}{4}\,[\ln D_{CX_4} + \ln D_{CX_2Y_2} - 2\ln D_{CX_3Y}] - \frac{3R}{4}\,[\ln M_{CX_4} + \ln M_{CX_2Y_2} - 2\ln M_{CX_3Y}] + \frac{R}{2}\,[\ln \sigma_{CX_4} + \ln \sigma_{CX_2Y_2} - 2\ln \sigma_{CX_3Y}]; \qquad (25)$$

$$S^0_{CX_2Y_2} = 0{,}5\,(S^0_{CX_4} + S^0_{CY_4}) - \frac{R}{4}\,[\ln D_{CX_4} + \ln D_{CY_4} - 2\ln D_{CX_2Y_2}] - \frac{3R}{4}\,[\ln M_{CX_4} + \ln M_{CY_4} - 2\ln M_{CX_2Y_2}] + R\,[\ln \sigma_{CX_4} - \ln \sigma_{CX_2Y_2}]. \qquad (26)$$

[П]риведенный изобарно-изотермический потенциал Φ^* указанных соедине[н]ий определяется из соотношений (23) — (26), только в них вместо эн[тр]опии S^0 всюду следует поставить Φ^*. Например, равенство (23) для Φ^* [з]апишется так:

$$\Phi^*_{CX_2YZ} = 0{,}5\,[\Phi^*_{CX_2Y_2} + \Phi^*_{CX_2Z_2}] - \frac{R}{4}\,[\ln D_{CX_2Y_2} + \ln D_{CX_2Z_2} - 2\ln D_{CX_2YZ}] -$$
$$- \frac{3R}{4}\,[\ln M_{CX_2Y_2} + \ln M_{CX_2Z_2} - 2\ln M_{CX_2YZ}] +$$
$$+ 0{,}5R\,[\ln \sigma_{CX_2Y_2} + \ln \sigma_{CX_2Z_2} - 2\ln \sigma_{CX_2YZ}] \qquad (27)$$

[и] т. д.

Наконец, для избранного случая формулы (17) и (18) упрощаются [с]ледующим образом:

$$(H^0 - H^0_0)_{CX_2YZ} = 0{,}5\,[(H^0 - H^0_0)_{CX_2Y_2} + (H^0 - H^0_0)_{CX_2Z_2}]; \qquad (28)$$

$$(H^0 - H^0_0)_{CXYZP} = \frac{1}{3}\,[(H^0 - H^0_0)_{CXY_3} + (H^0 - H^0_0)_{CXZ_3} + (H^0 - H^0_0)_{CXP_3}]; \qquad (29)$$

$$(H^0 - H^0_0)_{CX_3Y} = 0{,}5\,[(H^0 - H^0_0)_{CX_4} + (H^0 - H^0_0)_{CX_2Y_2}]; \qquad (30)$$

$$(H^0 = H^0_0)_{CX_2Y_2} = 0{,}5\,[(H^0 - H^0_0)_{CX_4} + (H^0 - H^0_0)_{CY_4}]; \qquad (31)$$

$$C^0_{p\ CX_2YZ} = 0{,}5\,(C^0_{p\ CX_2Y_2} + C^0_{p\ CX_2Z_2}); \qquad (32)$$

$$C^0_{p\ CXYZP} = \frac{1}{3}\,[C^0_{p\ CXY_3} + C^0_{p\ CXZ_3} + C^0_{p\ CXP_3}]; \qquad (33)$$

$$C^0_{p\ CX_3Y} = 0{,}5\,(C^0_{p\ CX_4} + C^0_{p\ CX_2Y_2}); \qquad (34)$$

и

$$C^0_{p\ CX_2Y_2} = 0{,}5\,(C^0_{p\ CX_4} + C^0_{p\ CY_4}). \qquad (35)$$

Таким образом термодинамические свойства галоидозамещенных ме[т]ана определяются через соответствующие термодинамические свойства.

Таблица 1

Произведения главных моментов инерции галоидометанов по [8] и их числа симметрии

Молекула	$D = I_1I_2I_3 \cdot 10^{117}$ $г^3см^6$	Число симметрии σ	Молекула	$D = I_1I_2I_3 \cdot 10^{117}$ $г^3см^6$	Число симметрии σ
CF_4	$3{,}24 \cdot 10^3$	12	CH_2J_2	$5{,}69 \cdot 10^4$	2
CCl_4	$1{,}14 \cdot 10^5$	12	CF_2Cl_2	$2{,}50 \cdot 10^4$	2
CBr_4	$2{,}35 \cdot 10^6$	12	CF_2Br_2	$1{,}60 \cdot 10^5$	2
CH_3F	5,92	3	CH_2FCl	$4{,}72 \cdot 10^2$	1
CH_3Cl	17,9	3	CH_2FBr	$1{,}06 \cdot 10^3$	1
CH_3Br	44,6	3	CH_2ClBr	$4{,}54 \cdot 10^3$	1
CH_3J	55,1	3	CH_2ClJ	$8{,}82 \cdot 10^3$	1
CHF_3	$9{,}73 \cdot 10^2$	3	CH_2BrJ	$3{,}11 \cdot 10^4$	1
CF_3Cl	$1{,}03 \cdot 10^4$	3	CF_2HCl	$3{,}44 \cdot 10^3$	1
CF_3Br	$2{,}38 \cdot 10^4$	3	CF_2HBr	$8{,}22 \cdot 10^3$	1
CF_3J	$4{,}50 \cdot 10^4$	3	CF_2ClBr	$6{,}08 \cdot 10^4$	1
$CHCl_3$	$3{,}30 \cdot 10^4$	3	CCl_2HF	$1{,}09 \cdot 10^4$	1
CCl_3F	$6{,}22 \cdot 10^4$	3	CCl_2HBr	$7{,}50 \cdot 10^4$	1
CCl_3Br	$2{,}56 \cdot 10^5$	3	CCl_2FBr	$1{,}30 \cdot 10^5$	1
$CHBr_3$	$6{,}10 \cdot 10^5$	3	CBr_2HF	$8{,}00 \cdot 10^4$	1
$CFBr_3$	$8{,}30 \cdot 10^5$	3	CBr_2HCl	$2{,}11 \cdot 10^5$	1
$CClBr_3$	$1{,}24 \cdot 10^6$	3	CBr_2FCl	$3{,}22 \cdot 10^5$	1
CH_2F_2	$1{,}17 \cdot 10^2$	2	$CHFClBr$	$2{,}68 \cdot 10^4$	1
CH_2Cl_2	$1{,}87 \cdot 10^3$	2	CHJ_3*	$4{,}64 \cdot 10^6$	3
CH_2Br_2	$1{,}41 \cdot 10^4$	2	CJ_4*	$16{,}10 \cdot 10^6$	12

* Заимствовано из [9, 10].

Таблица 2

Сравнение теплоемкостей C_p^0 галоидометанов, вычисленных нами, со спектроскопическими расчетами в [8]

T, °K	100			298,16			1000			1500		
Молекула	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$
CF_3Cl	8,77	8,88	—0,11	15,97	15,95	+0,02	24,03	24,01	+0,02	24,98	24,98	0,00
CF_3Br	9,35	9,58	—0,23	16,54	16,53	+0,01	24,12	24,11	+0,01	25,03	25,02	+0,01
CF_3H	8,10	8,15	—0,05	12,20	12,49	—0,29	21,74	21,82	—0,08	23,63	23,67	—0,04
CCl_3F	10,27	10,35	—0,08	18,61	18,60	+0,01	24,73	24,72	+0,01	25,32	25,32	0,00
CCl_3Br	12,23	12,18	+0,05	20,42	20,40	+0,02	25,12	25,12	0,00	25,51	25,51	0,00
CBr_3F	12,80	13,02	—0,22	20,18	20,13	+0,05	24,98	24,96	+0,02	25,44	25,42	+0,02
CBr_3Cl	14,08	14,14	—0,06	21,35	21,34	+0,01	25,26	25,26	0,00	25,57	25,57	0,00
CBr_3H	11,61*	12,19	—0,58	16,99	17,44*	—0,45	23,13	23,20	—0,07	24,30	24,33	—0,03

* Сомнительные данные [8].

Таблица 3

Сравнение теплоемкостей C_p^0 галоидометанов, вычисленных нами, с расчетами в [8]

T, °K	100			298,16			1000			1500		
Молекула	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$
CH_2FCl	8,20	8,27	—0,07	11,25	11,25	0,00	20,39	20,40	—0,01	22,73	22,80	—0,075
CH_2FBr	8,42	8,61	—0,19	11,71	11,68	0,03	20,54	20,53	0,01	22,80	22,80	0,00
CH_2ClBr	8,86	8,87	—0,01	12,67	12,65	0,02	20,93	20,98	—0,05	23,00	23,00	0,00
CH_2ClJ	9,10	9,09	0,01	13,02	13,02	0,00	21,04	21,05	—0,01	23,06	23,06	0,00
CH_2BrJ	9,45	9,43	0,02	13,47	13,46	0,01	21,18	21,18	0,00	23,12	23,12	0,00
CF_2HCl	8,44	8,74	—0,3	13,35	13,78	—0,43	22,11	22,20	—0,09	23,81	23,86	—0,05
CF_2HBr*	8,97	9,44	—0,47	13,78	14,36	—0,58	22,24	22,30	—0,06	23,87	23,90	—0,03
CF_2ClBr	10,12	10,16	—0,04	17,82	17,86	—0,04	24,48	24,49	—0,01	25,20	25,20	0,00
CCl_2HBr*	10,24	10,82	—0,58	16,16	16,55	—0,39	22,95	22,99	—0,04	24,22	24,24	—0,02
CCl_2HF	8,97	8,99	—0,02	14,57	14,75	—0,22	22,52	22,59	—0,07	24,01	24,05	—0,04
CCl_2FBr	11,11	11,28	—0,17	19,22	19,08	+0,14	24,84	24,79	+0,05	25,37	25,35	—0,02
CBr_2HF	10,05	10,04	+0,01	15,57	15,77	—0,20	22,74	22,82	—0,08	24,12	24,15	—0,03
CBr_2HCl	10,89	11,16	—0,27	16,60	16,98	—0,38	23,05	23,12	—0,06	24,26	24,30	—0,04
CBr_2FCl	11,95	11,99	—0,04	19,73	19,66	+0,07	24,92	24,89	+0,03	25,41	25,40	—0,01
$CHFClBr$	9,50	9,78	—0,28	15,11	14,95	+0,16	22,64	22,58	+0,06	24,07	24,03	+0,04

Таблица 4

Сравнение энтропии S^0 некоторых галоидометанов типа CX_3Y, вычисленных авторами, со спектроскопическими расчетами [8]

T°, K	100			298,16			1000			1500		
Молекула	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$
CF_3Cl	55,30	55,34	—0,04	68,23	68,29	—0,06	93,17	93,21	—0,04	103,13	103,17	—0,04
CF_3Br	57,36	57,56	—0,20	71,09	71,37	—0,28	96,39	96,64	—0,25	106,38	106,64	—0,26
CF_3H	51,60	51,60	0,00	62,04	62,21	—0,17	82,84	83,20	—0,36	92,06	92,45	—0,39
CCl_3F	58,42	58,46	—0,04	73,96	74,02	—0,06	100,97	101,01	—0,04	111,01	111,17	—0,16
CCl_3Br *	59,61	61,88	—2,27	77,45	79,66	—2,21	105,72	107,93	—2,21	115,99	118,20	—2,21
CBr_3F	64,60	64,88	—0,28	82,65	82,96	—0,31	110,59	110,85	—0,26	120,83	121,08	—0,25
CBr_3Cl	65,93	66,03	—0,10	85,36	85,48	—0,12	114,17	114,29	—0,12	124,48	124,59	—0,11
CBr_3H *	63,70	64,12	—0,42	79,03	80,08	—1,05	103,71	104,95	—1,24	113,34	114,60	—1,26
CBr_3H **		62,96	+0,74		78,92	+0,11		103,86	—0,15		113,51	—0,17

* Исходные данные в [8] для этой молекулы, по-видимому, не совсем правильны или же в [8] допущена ошибка.

** Расчет по моментам инерции, вычисленным Свердлиным в [9, 10], что подтверждает ошибку в [8.]

оменты инерции и числа симметрии более простых веществ, а именно X_4, CY_4, CXY_3, CXP_3 и т. д. Для искомых молекул надо знать лишь роизведение главных моментов инерции и числа симметрии.

Для нашего примера необходимые исходные данные заимствованы из —10] и приведены в табл. 1.

В табл. 2 и 3 собраны теплоемкости C_p^0 некоторых из галоидометанов ля ряда температур в интервале от 100 до 1500° K. Для сравнения там же аписаны их значения, недавно вычисленные по молекулярным данным 8]. Как следует из табл. 2 и 3, наш расчет теплоемкостей C_p^0 практически точно совпадает с расчетами по молекулярным данным с использованием колебательных спектров. Такое же положение при других температурах. Однако в отличие от обычных методов, весь процесс вычислений по методу авторов во много раз проще и не требует знания колебательных спектров указанных соединений. Значительное расхождение аших величин от данных в [8] для соединений CF_2HBr и CCl_2HBr при 00, 298,16° K (они в таблицах отмечены звездочкой), быть может, связано с не совсем правильной интерпретацией колебательных спектров олекул в [11, 12].

Таблица 5

равнение величин энтропии S^0 некоторых смешанных галоидометанов, найденных нашим методом и рассчитанных в [8]

T°, K	100			298,16			1000			1500		
Вид оединения	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [8]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$
H_2FCl	53,02	53,06	—0,04	63,16	63,23	—0,07	82,25	82,34	—0,09	91,03	91,16	—0,13
CH_2FBr	55,39	55,59	—0,20	65,97	66,17	—0,20	85,50	85,63	—0,13	94,31	94,44	—0,13
$CHBrFCl$	59,80	60,09	—0,29	72,88	73,17	—0,29	96,11	96,26	—0,15	105,59	105,74	—0,15
CHF_2Cl *	55,75	55,87	—0,12	67,13	67,72	—0,59	88,90	89,78	—0,88	98,23	99,14	—0,91
CHF_2Br *	57,92	58,30	—0,38	69,71	71,00	—1,29	91,83	93,42	—1,59	101,20	102,81	—1,61
CH_2ClBr	57,46	57,61	—0,15	68,71	68,84	—0,13	89,17	89,28	—0,11	98,09	98,26	—0,17
CH_2ClJ	59,21	59,36	—0,15	70,78	70,92	—0,14	91,52	91,67	—0,15	100,48	100,69	—0,21
$CHCl_2F$	57,58	57,60	—0,02	70,00	70,10	—0,10	92,85	93,14	—0,29	102,31	102,67	—0,36
$CHCl_2Br$*	61,47	61,82	—0,35	75,58	76,55	—0,97	99,68	100,86	—1,17	109,25	110,49	—1,24
CH_2BrJ	61,50	61,51	—0,01	73,49	73,49	—0,00	94,61	94,60	+0,01	103,62	103,60	+0,02
$CHBr_2F$	62,01	62,00	+0,01	75,70	75,78	—0,08	99,24	99,52	—0,28	108,75	109,08	—0,33
$CHBr_2Cl$*	63,66	63,80	—0,14	78,39	78,94	—0,55	102,79	103,61	—0,82	112,40	113,24	—0,84
F_2ClBr	61,15	61,19	—0,04	76,14	76,23	—0,09	102,46	102,58	—0,12	112,55	112,68	—0,13
FCl_2Br	62,59	62,81	—0,22	79,05	79,22	—0,17	106,43	106,49	—0,06	116,63	116,66	—0,03
$FClBr_2$	64,67	64,71	—0,04	81,95	81,97	—0,02	109,64	109,59	+0,05	119,85	119,79	+0,06
F_2Cl_2	57,65	57,78	—0,13	71,84	72,10	—0,26	100,18	100,36	—0,18	107,90	108,08	—0,18
Cl_2Br_2	64,64	64,92	—0,28	83,27	83,52	—0,25	111,81	112,05	—0,24	114,55	114,34	+0,21

Аналогично в табл. 4 и 5 представлены величины энтропии для ряда алоидометанов при тех же температурах. Там же приведены их значения, ычисленные статистическим методом с использованием колебательных пектров соединений, указанных в табл. 1—5. Соответствие данных обоих асчетов весьма хорошее. Большое различие данных для молекул CCl_3Br, CBr_3H, CF_2HCl, CF_2HBr, CCl_2HBr и CBr_2HCl (они отмечены звездочкой) связано видимо с неточными исходными данными для длин связей углов между ними, принятыми в [8], что привело к неточным значениям для главных моментов инерции, и, следовательно, величин энтропии. Действительно, для всех указанных соединений, отмеченных звездочкой, величины теплоемкостей C_p^0, вычисленных нами, практически совпадают данными [8]. Это в какой-то мере дает нам уверенность в том, что в указанных случаях, по-видимому, правильными являются наши расчеты.

Таблица 6

Сравнение теплоемкостей C_p^0 галоидоэтиленов, найденных нами, с итогами расчета по молекулярным данным в [13—17]

$T°$, K	298,16			500			1000			1300			1500		
Молекула	Спектр. расчет в [13—17]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [13—17]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [13—17]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [13—17]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$	Спектр. расчет в [13—17]	Расчет авторов	Разница $\Delta_{п-м}$
тр-$C_2H_2Br_2$	17,00	17,5	—50	21,30	21,26	+0,04	—	26,44*		—				28,68*	
C_2HBr_3	20,51	20,77	—0,26	24,44	24,54	—0,10									
тр-$C_2H_2Cl_2$	15,93	16,57	—0,64	20,65	20,74	—0,09	26,24	26,22	+0,02	27,87	27,93	—0,06	28,62	28,60	+0,02
C_2H_3Cl	12,82	13,19	—0,36	17,79	17,70	+0,09	24,34	24,31	+0,03	—	26,50*		27,44	27,42	+0,02
C_2H_3Br	13,44	13,72	—0,28	18,16	18,02	+0,14	24,48	26,44	+0,04						

* Эти величины вычислены методом авторов статьи.

Наконец, используя спектроскопические расчеты в [13—17], методом авторов вычислены теплоемкости некоторых галоидоэтиленов в интервале 200—1500° K (табл. 6), причем получено весьма хорошее согласие с расчетами других исследователей [13—17]. В этой таблице величины C_p^0, отмеченные звездочкой, вычислены также по нашему методу.

Итак, можно полагать, что рассмотренный метод может быть использован для расчета величин термодинамических и других физических свойств не только галоидометанов, галоидоэтиленов, но галоидоэтанов и более сложных галоидозамещенных соединений без знания их колебательных спектров с точностью, весьма близкой к точности расчетов по молекулярным данным.

Метод удобно использовать также для приближенных расчетов термодинамических свойств соединений, у молекул которых некоторые атомы замещены атомами одной подгруппы химических элементов таблицы Д. И. Менделеева.

Наконец, метод применим для расчета теплот образования и сгорания соединений, если, конечно, будут известны достаточно точно их значения для других исходных веществ.

Выводы

1. Предложен простой метод расчета термодинамических (и других физических) свойств соединений без знания их колебательных спектров. Точность метода близка к точности расчета по молекулярным данным [8, 13—17].

2. Произведен расчет термодинамических свойств C_p^0; $(H^0 - H_0^0)$; $\Phi^* = -(Z^0 - H_0^0)/T$ и S^0 для целой серии молекул галоидометанов с целью сравнения метода с другими статистическими методами [8]. Итоги расчетов по методу авторов практически полностью совпадают с данными в [8]. Отклонения наших результатов от данных в [8] порядка ошибки, допускаемой при расчетах по молекулярным данным.

Поступила
29.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данными, ГИТТЛ, М., 1956.
2. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышлености, Гостоптехиздат, М., 1949.
3. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, М., 1949.
4. П. Г. Маслов, Успехи химии, 25, 9, 1069, 1956.
5. Ю. Маслов, П. Г. Маслов, Оптика и спектры, 3, 38, 1957.
6. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, ГИТТЛ, М., 1949.
7. K. S. Pitzer and W. D. Gwinn, J. Chem. Phys., 10, 428, 1942.
8. Edward Gelles and K. S. Pitzer, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5259, 1953.
9. А. С. Сверддлин и И. Н. Годнев, Ж. физ. химии, 27, 1580, 1953; 29, 1807, 1955.
10. А. С. Свердлин, Диссертация, Гос. пед. ин-т им. Герцена, Л., 1956.
11. E. K. Plyler and W. S. Benedict, J. Res. Nat. Bur. Standards, 47, 202, 1951.
12. E. K. Plyer and N. Acquicta, J. Res. Nat. Bur. Standards, 48, 92, 1952.
13. J. C. Evans and H. J. Berstein, Canad. J. Chem., 33, 1171—1182, 1955.
14. R. S. Richards, J. Amer. Chem. Soc., № 11, 931, 1948.
15. K. S. Pitzer, J. L. Hollenberg, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1493, 1954.
16. D. E. Mann, J. H. Meal, E. K. Plyler, J. Chem. Phys., 24, 1018, 1956.
17. D. E. Mann, E. K. Plyler, J. Chem. Phys., 23, 1989, 1955.

A METHOD FOR CALCULATING THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF COMPOUNDS WITHOUT KNOWLEDGE OF THEIR VIBRATION SPECTRA

Yu. Maslov **and** ***P. G. Maslov*** *(Leningrad)*

Summary

In this work a method is proposed for calculating the thermodynamic and certain other physical properties of compounds without knowledge of their vibration spectra, based on the assumption that conditional vibration spectra from a thermodynamic standpoint are practically equivalent to the true vibration spectra of the corresponding compounds. The conditional spectra of the latter are obtained as simple combinations of the corresponding frequencies of the spectra of simpler initial compounds.

Let the values of the thermodynamic property A be known for the initial, simplest representatives «j» of a series with the chemical formulas $\prod_i X^i_{mij}$. Then, for the same external conditions, the value of an analogous thermodynamic property A of the type of enthropy S^0 or of the function φ^* for the unknown compound $t\,(\prod_i X^i_{ni})$ may be obtained by means of an expression of the form:

$$A_t = \frac{1}{s}\Sigma\delta_j A_i - \frac{R}{2s}[\Sigma\delta_j \ln D_j - s\ln D_t] - \frac{3R}{2s}\left[\sum_j \delta_j \ln M_j - s\ln M^j_t\right] + \\ + \frac{R}{s}\left[\sum_j \delta_j \ln\sigma_j - s\ln\sigma_t\right] + A_{(\text{з. вр})}\,t. \quad (1)$$

The value of the thermodynamic property A of the type of heat capacity, enthalpy or heat of formation, etc., may be found from the relationship:

$$A_{\prod_i X^i_{n_i}} = \frac{1}{s_0}\sum_j \delta^{(j)} A_{\prod_i X^i_{m_i^{(d')}}} + \sum_k^t A_{k(\text{з. вр.})\prod_i X^i_{n_i}} \quad (2)$$

Here δ^j is a number indicating how many times the value of the property must be repeated for the molecule «j»; $s = \sum_j \delta^j$; $\sigma =$ the symmetry number; $D = I_1 \cdot I_2 \cdot I_3$ is the product of the principal moments of inertia; M, the molecular weight. The last terms in the right hand sides of both equations (1) and (2) are due to possible hindered rotations. The accuracy of the method is close to that for the calculation from molecular data.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД НИТРОЭФИРОВ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСПАДА НИТРОГЛИЦЕРИНА И НИТРОГЛИКОЛЯ МАНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

К. К. Андреев, А. П. Глазкова, Н. Д. Маурина и Б. С. Светлов

Термическое разложение нитроглицерина впервые было обстоятельно изучено Ро бертсоном [1]. Согласно опытам Вилля было известно [2], что разложение нитроклетчатк. в токе инертного газа идет с постоянной скоростью, а в присутствии продуктов распад [3] самоускоряется по мере их накопления. Робертсон, чтобы устранить предположитель ное ускоряющее действие газообразных продуктов распада, проводил свои опыты с нитро глицерином так же как и Вилль, в токе инертного газа (CO_2). Он установил, что в этих ус ловиях скорость отщепления азота действительно остается на протяжении всего времени опыта (4 часа при 120°; общее количество отщепленного азота ~3%) постоянной, силь но зависит от температуры, и что весь азот отщепляется в виде двуокиси азота. По дан ным, полученным при различных температурах (90—120° С), укладывающимся в коор динатах $\lg \frac{dN_2}{dt} - \frac{1}{T}$ на прямую, могут быть рассчитаны энергия активации $E =$ $=43\,700$ *кал* и предэкспоненциальный множитель $B = 10^{18,64}$ в уравнении Аррениуса $k = Be^{-E/RT}$.

В исследованиях С. З. Рогинского и его сотрудников [4] разложение нитроглицери на изучалось при постоянном объеме, и о его скорости судили по повышению давления газообразных продуктов распада.

Было установлено, что разложение протекает по-разному в зависимости от температуры и от величины отношения m/v массы нитроглицерина к объему сосуда, в котором он заключен.

При высоких температурах (>150°) и малых m/v скорость газообразования пропорциональна количеству неразложившегося нитроглицерина. При меньших температурах и бóльших m/v ($2 \cdot 10^{-4}$ *г/см*^{3} и более)* газообразование вначале идет с малой скоростью, а затем резко ускоряется.

С. З. Рогинский объяснил эти закономерности тем, что распад нитроглицерина имеет автокаталитический характер, причем катализирующие продукты распада при температуре опыта находятся в газообразном состоянии, и концентрация их в жидком нитроглицерине соответственно зависит от температуры и давления, которое, в свою очередь, пропорционально m/v.

Так же как и Робертсон, С. З. Рогинский получил большой температурный коэффициент скорости мономолекулярного распада, соответствующий значительной энергии активации. Поскольку константа скорости также довольно велика ($2,2 \cdot 10^{-6}$ сек.$^{-1}$ при 120°), это приводит к аномально высоким значениям предэкспоненциального множителя, заключающимся в пределах 10^{20}—$10^{23,5}$.

В дальнейшем были высказаны различные предположения [5,6] о возможных причинах получения высоких значений B, связанных со сложным характером распада нитроглицерина. Наряду с этим А. Я. Апин, О. М. Тодес и Ю. Б. Харитон [7], изучив термический распад простейшего нитроэфира — метилнитрата — в парах, установили, что он протекает по мономолекулярному закону, причем константа B имеет нормальное для мономолекулярных реакций значение ($B=2,5 \cdot 10^{14}$), и автокатализа не наблюдается.

Энергия активации (39 500 *кал*) также значительно меньше, чем установленная для нитроглицерина величина. Константа скорости (для 120°) значительно (~в 100 раз) меньше, чем для жидкого нитроглицерина.

Позднейшие исследования по распаду этилнитрата [8] дали общую картину его течения и кинетические характеристики, близкие к полученным для метилнитрата.

Все эти обстоятельства говорили о том, что высокий температурный коэффициент скорости распада нитроглицерина не является выражением большей устойчивости его молекулы, но обусловливается сложностью течения распада.

Это делало желательным дальнейшее изучение термического распада нитроглицерина, особенно в более простых условиях его протекания.

* Судя по величинам конечного давления газообразных продуктов распада, приводимым в работе С. З. Рогинского для некоторых опытов, это число ошибочно, а применявшиеся им m/v были в 10 раз больше.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Исследование термического распада нитроглицерина, а также других нитроэфиров, мы начали [9] манометрическим методом, применив для этой цели стеклянный манометр того типа, который ранее использовался для изучения распада летучих при температуре опыта взрывчатых веществ [10]. В нем отсутствуют недостатки обычного манометрического метода (контакт паров манометрической жидкости с взрывчатым веществом и продуктами распада, возможность перегонки последних в холодные части прибора, особенно при опытах в вакууме и др.).

Манометр (рис. 1) представляет собой тонкостенную стеклянную мембрану *1* серповидного сечения, заканчивающуюся стрелкой *2*. Реакционный сосуд *3*, в который помещается навеска исследуемого взрывчатого вещества, сообщается с внутренним пространством мембраны. Образующиеся при разложении взрывчатого вещества газы давят на стенки мембраны, вследствие чего она выгибается, и стрелка отклоняется от первоначального положения. В трубку *4*, окружающую мембрану, впускают воздух до возвращения стрелки в нулевое положение. Давление впускаемого воздуха отсчитывают (с точностью до 0,5 *мм*) по жидкостному манометру.

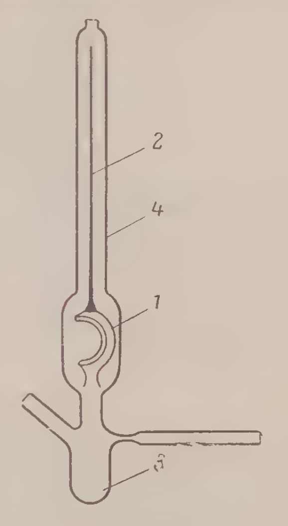


Рис. 1. Стеклянный манометр

Разложение в парах. По аналогии с парообразным метилнитратом можно было предполагать, что и для нитроглицерина в парах будет наблюдаться, в отличие от разложения в жидкой фазе, нормальное значение предэкспоненциального множителя, а также близкое к метилнитрату значение E*. Помимо этого, меняя начальное давление, т. е. концентрацию паров нитроглицерина, можно было установить порядок реакции его термического распада. Установление этого порядка при проведении реакции в растворах осложняется возможностью взаимодействия продуктов распада с растворителем.

Опыты велись при 140, 150 и отчасти 165° (табл. 1). Максимальные предельные значения m/v при этих температурах были рассчитаны по данным Бранднера [11] для упругости паров нитроглицерина и составляли соответственно $0{,}50 \cdot 10^{-4}$; $0{,}86 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}74 \cdot 10^{-4}$ *г/см*³. Опыты проводились при различных m/v, лежащих как ниже предельного, так и несколько выше него.

Кривые давление — время, а также дифференциальные кривые $\Delta p/\Delta\tau - \tau$ для некоторых опытов приведены на рис. 2.

Скорость газообразования, как правило, непрерывно падает со временем. В большинстве опытов, особенно при более низких температурах, это падение идет неравномерно — замедленно на первых этапах распада, а затем более быстро. Если рассчитать относительную скорость газообразования по уравнению реакции первого порядка, то получается на протяжении значительной части распада (до 30—80% при 140° и до 80—90% при 150° для разных опытов) приближенно постоянная величина; в дальнейшем она растет (рис. 3).

При заполнении реакционного сосуда кусками стеклянных капиллярных трубок (общая поверхность была при этом в 7 раз больше, чем в незаполненном сосуде) скорость газообразования увеличилась в 2—3 раза; объем же газообразных продуктов стал меньше. Таким образом распад парообразного нитроглицерина включает и гетерогенную, проходящую на стенках сосуда, реакцию.

На сложный характер течения распада нитроглицерина (это относится и к нитрогликолю) указывает и то обстоятельство, что газообразные

* Как в случае нитроглицерина [1], так и в случае метилнитрата [7] первичным процессом считается разрыв связи между кислородом и азотом в нитратной группе ($-O-NO_2$). Нет оснований допускать существенного различия энергии этой связи в обоих нитроэфирах.

Таблица 1

Распад нитроглицерина в парах

$t°$,C	$\frac{m}{v}$, $\frac{г}{см^3}\cdot10^4$	Время достижения давления, равного 50% p_∞, мин.	Константа по уравнению $k=\frac{\ln 2}{\tau_{50\%\ p_\infty}}$, сек.$^{-1}\cdot10^6$	Начальное значение константы $k=\frac{\Delta p}{\Delta\tau}\frac{1}{p_\infty-p}$, сек.$^{-1}\cdot10^6$	v_0, $\frac{см^3}{г}$
	0,44	99	117	112	514
	0,68	81	143	150	613
140	1,03	108	107	107	531
	1,10	105	110	110	537
	0,67*	33	351	267	429
	0,73*	34	340	240	465
	0,99	22	526	500	566
	1,05	25	463	458	566
	1,19	23	503	458	557
150	1,50	27	429	383	555
	1,61	27	429	391	537
	1,63	26	444	417	557
	1,54*	17	678	705	507
	1,70*	18	642	597	528
	1,73*	27	429	480	510
165	3,9	8,5	1360	1750	772
	3,6	8,5	1360	1692	772

* В этих опытах внутренняя поверхность сосуда была увеличена в 7 раз путем набивки стеклянными трубочками.

продукты распада, бесцветные вначале, буреют (образование NO_2) в ходе распада; при этом интенсивность окраски сначала усиливается, затем ослабевает, одновременно падает также доля конденсирующихся при комнатной температуре газов.

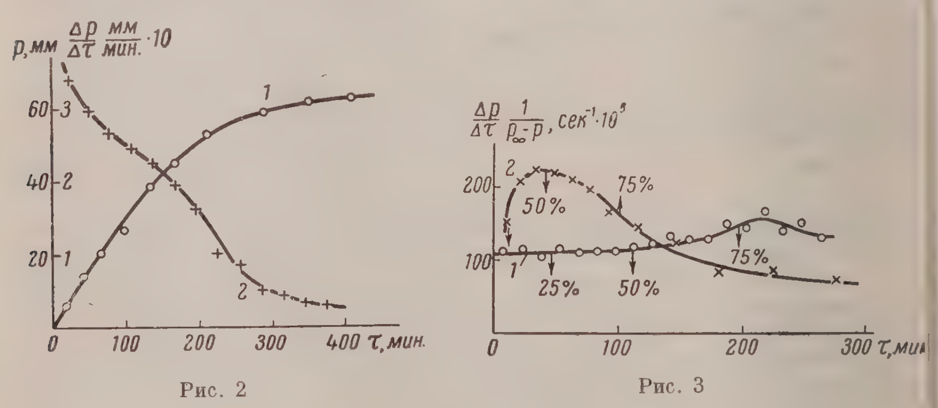


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Распад нитроглицерина в парах при 140°, при $m/v=1{,}03\cdot10^{-4}$ г/см^3 1 — $p=f(\tau)$; 2 — $\Delta p/\Delta\tau=f(\tau)$

Рис. 3. Изменение константы скорости газообразования во времени при распаде 1 — нитроглицерина ($m/v=1{,}0\cdot10^{-4}$ г/см^3, 140° С) и 2 — нитрогликоля ($m/v=10{,}6\cdot10^{-4}$ г/см^3, 160° С) в парах

В свете этих данных следует полагать, что при термическом распаде нитроглицерина имеют место, по крайней мере, две макроскопические стадии*. Одна из этих стадий сопровождается образованием двуокиси

* В пользу этого говорит также тот факт, что частично разложившийся нитроглицерин (при 100° С, $m/v=35\cdot10^{-4}$ г/см^3, конечный объем газов 24 см^3/г) имеет после тщательной эвакуации и сушки заметно пониженное содержание азота (в среднем 18,15% по нитрометру вместо 18,48% в исходном продукте).

азота; если двуокись азота не удалять из сферы реакции, то она индуцирует другие стадии, в итоге протекания которых двуокись азота восстанавливается до окиси. Не удивительно поэтому, что изменение скорости газообразования во времени не следует строго уравнению реакции первого порядка.

Таблица 2

Распад нитрогликоля в парах

$t°$, С	$\frac{m}{v}$, $\frac{г}{см^3}\cdot 10^4$,	Время τ роста давления с 5 до 15% p_∞, мин.	Константа скорости газообразования на участке 5—15% p_∞, $k=\frac{\Delta p}{\Delta\tau}\frac{1}{p_\infty - p}$, сек.$^{-1}\cdot 10^5$	v_0, $\frac{см^3}{г}$	Примечание
140	3,46	74	2,5	558	Навеска нитрогликоля подвергалась откачиванию в течение 1 мин. при комнатной температуре и длительное время при низких температурах
	4,05	78	2,4	596	
150	5,42	22,3	8,3	658	
	5,47	26,3	7,1	666	
	5,78	11,4	16,8	668	
160	8,25	10,4	17,8	696	Расчет v_0 произведен на первоначальную навеску
	10,62	9,7	19,1	680	
170	5,48	4,44	41,7	712	
	6,61	3,74	49,5	6[illegible]4	

Были проведены также опыты по исследованию распада паров нитрогликоля при 140—170° (табл. 2). Они дали общую картину течения распада, сходную с установленной для нитроглицерина. Отличие заключается в том, что после быстрого подъема давления, обусловленного

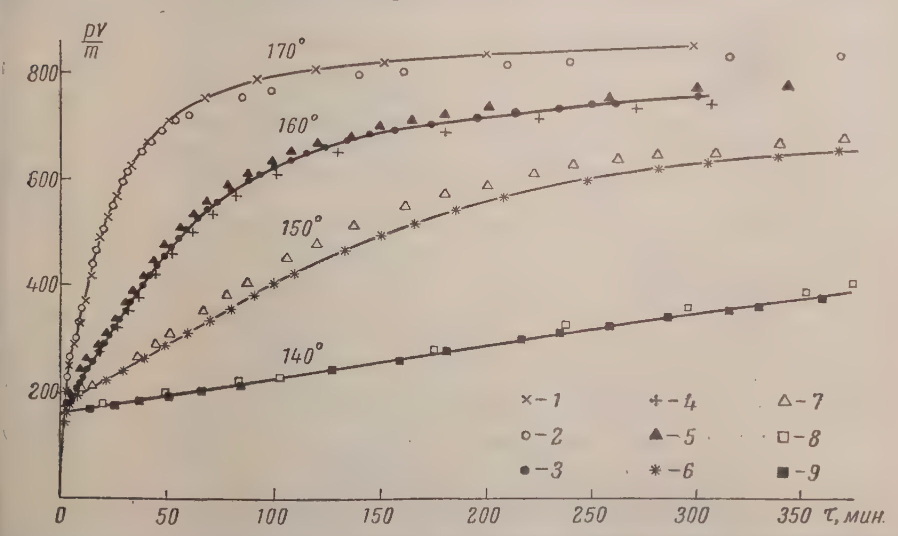


Рис. 4. Изменение давления во времени при распаде нитрогликоля в парах при различных температурах и значениях m/v $г/см^3\cdot 10^{-4}$, равных: *1* — 5,48; *2* — 6,63; *3*—10,62; *4* — 5,78; *5* — 8,25; *6* — 5,47; *7* 5,42; *8* — 4,05; *9* — 3,46 *

испарением нитрогликоля, на начальном участке распада заметен некоторый рост скорости газообразования (рис. 4). Это отличие может быть

* На рис. 4, 5, 7, 9, 10 — $\left[\frac{pv}{m}\right]\cdot\frac{мм\cdot см^3}{г}\cdot 10^{-3}$, $\left[\frac{\Delta p}{\Delta\tau}\right]\cdot\frac{мм\cdot см^3}{г\cdot мин}\cdot 10^{-3}$.

обусловлено тем, что в случае нитрогликоля скорость, или удельн газообразование второй из двух последовательных реакций, относ тельно больше, чем в случае нитроглицерина.

Относительная скорость газообразования как в случае нитроглиц рина, так и в случае нитрогликоля не изменяется при изменении (в д раза) начального давления паров (рис. 5), подобно тому как это име место при реакциях первого порядка. Однако в случае нитроглицери значения относительной скорост при параллельных опытах силь колеблются. Помимо этого, ра чет константы скорости по фо муле $k = \frac{\Delta p}{\Delta\tau} \frac{1}{p_\infty - p_\tau}$ не да величины, которая была бы по тоянной на всем протяжении ра пада (рис. 3).

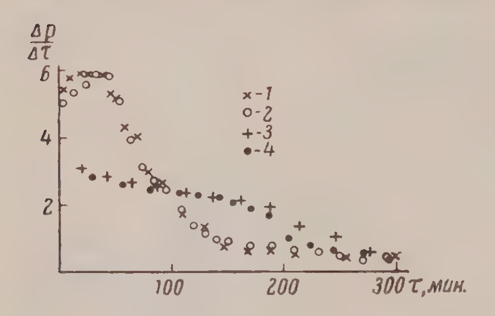


Рис. 5. Изменение во времени скорости газообразования: *1, 2* — нитрогликоля (160°) и *3, 4* — нитроглицерина (140°) в парах при различных m/v *г/см*³: *1* — m/v=10,62; *2* — m/v = 5,78; *3* — m/v = 0,44; *4* — m/v = = 1,03

Непостоянство k во времен по-видимому, как уже указыв лось, обусловлено сложным хара тером протекания распада, вслед ствие чего изменение давлени не является точной мерой скоро ти какой-либо одной реакции. Ко нечное давление, в свою очеред не характеризует полного приро та давления за счет этой реакции*.

Непостоянство константы скорости газообразования затрудняет рас чет зависимости ее от температуры. Эта зависимость может быть устано лена сопоставлением начальных значений относительной скорости ил

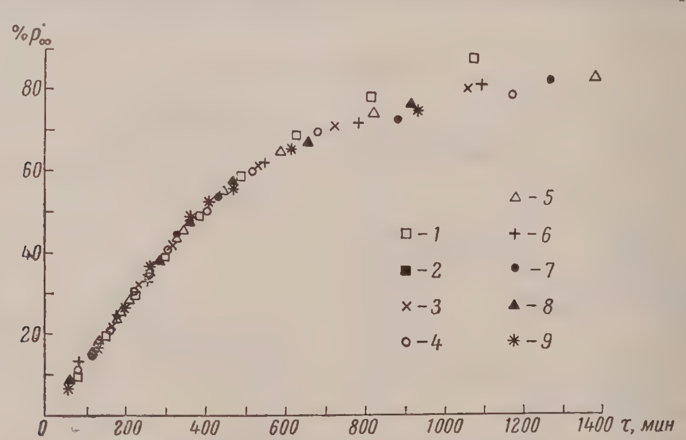


Рис. 6. Совмещение кривых $p = f(\tau)$ при распаде нитрогликоля в парах при разных температурах и $m/v \cdot$ *г/см*³ 10^{-4}: 140° — *1* — 3,46; *2* — 4,05; 150° — *3* — 5,47; *4* — 5,42; 160° — *5* — 5,78; *6* — 8,25; *7* — 10,62, 170° — *8* — 5,48; *9* — 6,63

в случае нитроглицерина, для которого на протяжении значительно части распада не наблюдается заметного роста скорости,— полупериодо распада (точнее, газообразования). Для 140—150° в случае нитроглице рина получаем (табл. 1) как среднее $k_{140°} = 120 \cdot 10^{-6}$ сек.$^{-1}$; $k_{150°} = 435 \cdot 10^{-6}$ сек.$^{-1}$. Это дает $E = 45\,000$ *кал* и $B = 10^{20}$. Ввиду больших колеба ний в значениях констант точность этих результатов ограниченна.

* Объем газов, образующихся при распаде нитроглицерина и нитрогликоля изменяется с температурой, заметно возрастая при ее увеличении (см. табл. 1 и 2).

Для нитрогликоля сопоставление начальных значений констант скорости газообразования дано в табл. 2 (рис. 4). Константы скорости газообразования в этом случае были подсчитаны на участке 5—15% от p_∞. Энергия активации по графику* $\lg k - 1/T$ составляет $E = 35{,}7$ *ккал*, а предэкспоненциальный множитель $B = 10^{14,3}$ сек.$^{-1}$. Эти величины практически тождественны полученным А. Я. Апиным [7] ($E = 35\,000$ *кал*, $B = 10^{14}$ сек.$^{-1}$) для начальной стадии распада [12].

При совмещении кривых $p = f(\tau)$ при распаде нитрогликоля на участке 20—60% p_∞ все точки удовлетворительно ложатся на одну кривую (рис. 6). Коэффициенты трансформации масштаба времени составляют, если исходить от 140°, для 150° — 2,72; 3,27; 160°—6,21; 6,48; 6,81; 170°—15,3; 17,2. Это дает энергию активации, равную 34,2 *ккал*. Температурные коэффициенты здесь выражены в условных единицах.

Сопоставляя результаты, полученные для распада нитроглицерина и нитрогликоля в парах, мы видим, что эти близкие друг другу по химическому строению нитроэфиры существенно отличаются в отношении кинетики распада. При относительно малом различии в константах скорости (при 140° константа скорости газообразования при распаде нитроглицерина лишь в пять раз больше, чем нитрогликоля) нитроглицерин и нитрогликоль имеют различные температурные коэффициенты скорости и энергии активации: для нитроглицерина E составляет 45 000 *кал*, а для нитрогликоля 34 000—36 000 *кал*. Соответственно различаются и предэкспоненциальные множители. Учитывая большую сложность молекулы нитроглицерина и соответственно большую возможность развития последовательных и параллельных реакций при ее превращениях, вероятнее всего, именно в этом следует искать причину установленного различия в значениях E.

Разложение в жидкой фазе при умеренных m/v. Разложение нитроглицерина в жидкой фазе изучалось при температурах от 80 до 165°.

Во всем изученном интервале температуры газообразование идет со скоростью, лишь слабо (по абсолютному своему значению) возрастающей со временем. Так, при 100° ($m/v = 12 \cdot 10^{-4}$ *г/см*^{3}) скорость газообразования через 640 час. увеличилась только в 2,5 раза. При 125° ($m/v = 9{,}7 \cdot 10^{-4}$ *г/см*^{3}) ускорение газообразования при распаде было еще меньше. Максимальная скорость газообразования превышала начальную лишь примерно на $^1/_3$.

Это указывает на то, что даже заметные количества продуктов распада не оказывают существенного ускоряющего влияния на его течение**.

Следует поэтому заключить, что ускорение газообразования, наблюдающееся при умеренных m/v, связано в известной мере не с прохождением основной реакции, протекающей при распаде, но обусловлено накоплением в нитроглицерине растворяющихся в нем газообразных продуктов распада (вода и другие). При 125° оно меньше, чем при 100°, потому, что основные реакции идут быстрее, растворимость газообразных продуктов меньше, и их действие проявляется слабее.

---

* При расчетах и графических построениях скорость газообразования относилась к конечному объему получающихся при разложении газов, величина которого заметно возрастает с температурой. Если, однако, этот рост объема связан с вторичными реакциями, протекающими на поздних стадиях распада, то было бы правильнее начальную скорость относить просто к начальному количеству вещества. Это приводит к заметно большей энергии активации и соответственно большему B.

** Следует добавить, что даже при гораздо большем m/v ($371 \cdot 10^{-4}$ *г/см*^{3}), когда к сосуду с нитроглицерином была припаяна ампула с пятиокисью фосфора, ускорения газообразования не наблюдалось на всем протяжении опыта (60 час., объем газов 8,5 *см*^{3}/*г*), в то время как при аналогичном опыте без ампулы с P_2O_5 резкое ускорение наступало через 45 час. (объем газов 25 *см*^{3}/*г*). При толковании этих результатов следует, однако, иметь в виду, что в условиях опыта пятиокись фосфора связывает не только воду, но и двуокись азота.

При еще более высоких температурах (140—150°) газообразование идет также с некоторым ускорением (рис. 7): чем больше m/v, тем меньше начальная скорость газообразования. Абсолютная величина максимума при 140° относительно слабо зависит от m/v. При этом она не возрастает а уменьшается при увеличении m/v; при повышенных m/v скорость газообразования, достигнув максимума, длительное время остается постоянной. При 150° максимум скорости отчетливо наблюдается лишь при значительных m/v.

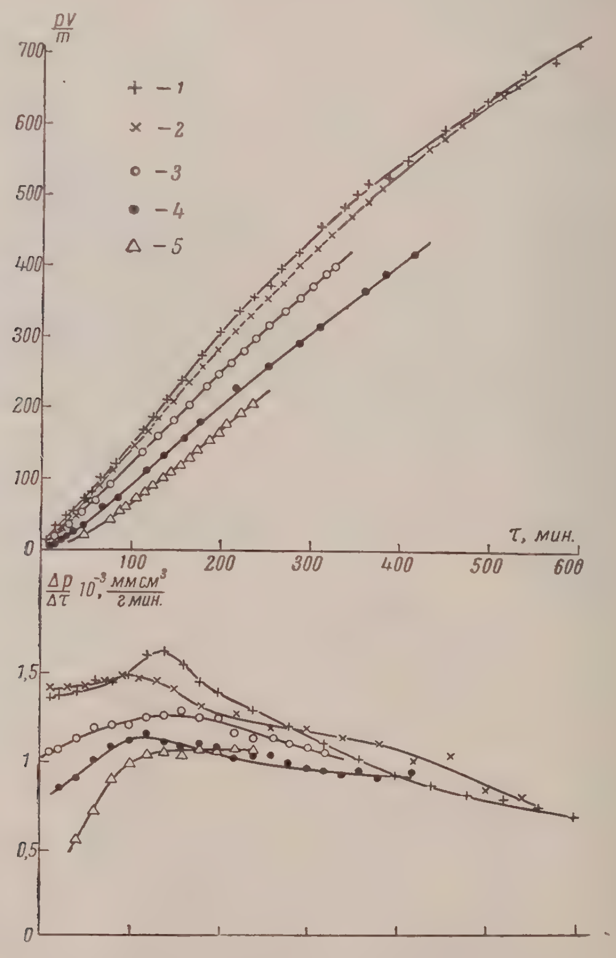


Рис. 7. Распад жидкого нитроглицерина при 140° и различных $m/v \cdot 10^{-4}$ г/см³: 1 — 5,0; 2 — 9,8; 3 — 18,9; 4 — 18,6; 5 — 47

Опыты, проведенные при различных температурах, показали, что начальная скорость газообразования в пределах 80—100° возрастает в 23,4 раза, при переходе от 100° к 120° — в 17,7 раза. Эти величины очень близки к тем, которые наблюдал Робертсон [1], хотя при его опытах, в отличие от наших, разложение велось в токе инертного газа, т. е. летучие продукты распада удалялись из вещества.

Следует отметить результаты, полученные при последовательном разложении одной и той же пробы нитроглицерина при различных температурах. В этих условиях исключаются различия в m/v, подготовке опыта, состоянии сосуда и др.

Опыт ($m/v = 239 \cdot 10^{-4}$ *г/см*^{3}; конечный объем газов 2,9 *см*^{3}/*г*) был начат при 90° и последовательно продолжен при 100, 110, 120 и 90°*. Изменение скорости газообразования происходило на первых трех этапах в 4,7 ($E = 41$ *ккал*), 4, 3 ($E = 42$ *ккал*), 4,1 ($E = 42$ *ккал*) раза. В целом при переходе от 90 к 120° скорость газообразования возросла в 82 раза; при обратном же переходе (от 120 к 90°) скорость уменьшилась значительно слабее — в 40 раз.

В другом опыте ($m/v = 57{,}8 \cdot 10^{-4}$ *г/см*^{3}, конечный объем газов 29 *см*^{3}/*г*) последовательность температур на отдельных этапах была 140—130—120—110—100—110—120°. Соответственно скорость уменьшилась в 3,5;

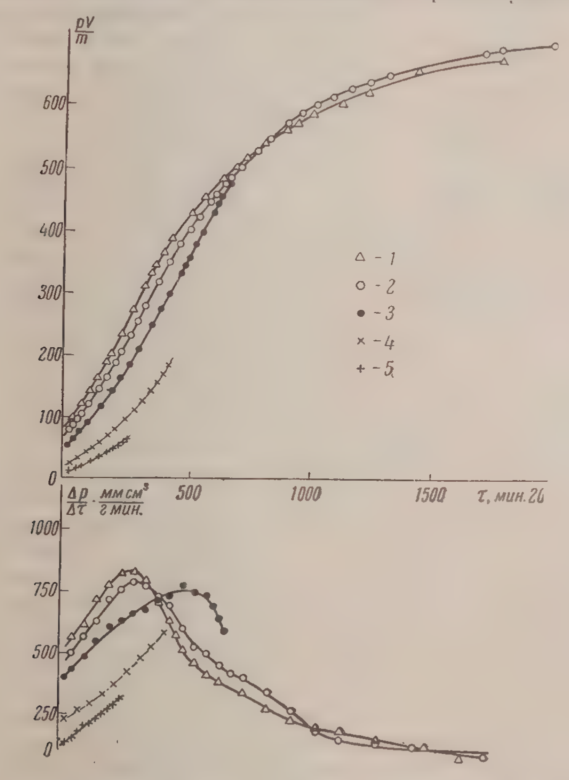


Рис. 8. Распад жидкого нитрогликоля при 140° и различных $m/v \cdot 10^{-4}$ *г/см*^{3}: 1 — 10,9; 2 — 13,5; 3 — 18,3; 4 — 45,9; 5 — 117,2 $\left[\frac{pv}{m}\right] \cdot \frac{мм \cdot см^3}{г} \cdot 10^{-3}$

3,2; 2,7 и 1,8 раза. Рост скорости при переходе к повышенным температурам составлял 2,1 и 3,5 раза.

Таким образом и в этом опыте изменение скорости при переходе от повышенных температур к более низким было меньшим, чем при обратном переходе — от меньших температур к большим. Это обстоятельство является дополнительным подтверждением сложности процессов, протекающих при термическом распаде нитроглицерина, которые, как уже указывалось выше, по-видимому, идут с образованием промежуточных конденсированных продуктов, концентрация которых зависит, в частности, от температуры. Естественно предположить, что реакция их

* При каждой из температур разложение велось на протяжении малого участка распада. Приведенные отношения скоростей газообразования представляют собою отношения начальных их значений после перехода к другой температуре к конечным при предыдущей.

превращения отличается от первичной реакции и в отношении температурной зависимости. Это последнее обстоятельство и может привести к установленным опытами зависимостям.

Следует указать, что разложение нитроглицерина в жидкой фазе отличается от разложения его паров не только по характеру кривых $p = f(\tau)$, но и по абсолютной величине начальной скорости газообразования. У жидкости эта скорость, даже при максимальном ее значении, существенно (в несколько раз) меньше, чем у паров.

Как одну из возможных причин пониженных значений скорости газообразования в начале распада и ее последующего роста можно было предположить частичное растворение газообразных продуктов распада в жидком нитроглицерине, влияние которого по мере насыщения жидкости становится все меньше и меньше. Однако по данным наших предварительных опытов по определению растворимости газов распада в жидком нитроглицерине это влияние не могло быть значительным.

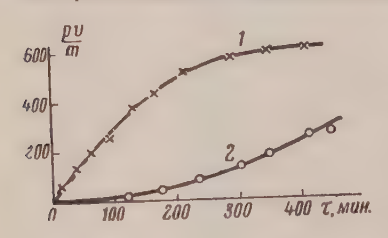


Рис. 9. Изменение давления во времени: кривая 1 — при распаде нитроглицерина и 2 — его раствора в тротиле при 140°; $m/v = 10^{-4}$ г/см³

Сходную картину течения распада и зависимости скорости газообразования от величины m/v (рис. 8) показывает и нитрогликоль при 140°.

Скорость газообразования при разложении жидкости, особенно начальная, значительно меньше, чем в парах. Разница тем больше, чем больше m/v. Скорость существенно (в 2—3 и более раз) растет со временем. На участке падения скорости, скорости газообразования при жидко- и газофазной реакциях близки. Немногие опыты при более высоких (150°) и более низких (125°) температурах показали качественно ту же картину протекания распада нитрогликоля; изменение скорости распада жидкости с изменением температуры при этом более значительно, чем при реакции в газовой фазе.

В дополнение к опытам с нитроглицерином при значительных m/v, при которых бо́льшая часть его находится в жидкой фазе, были проведены опыты разложения растворов нитроглицерина в основном в тротиле *.

Две главные особенности отличают распад растворенного вещества: 1) скорость газообразования растет гораздо медленнее, и максимум поэтому наступает позже; величина максимума существенно меньше. Особенно значительны различия при малых m/v (рис. 9). То же наблюдается и при 150° как при повышенных ($\sim 13 \cdot 10^{-4}$ г/см³), так и при низких m/v ($5 \cdot 10^{-4}$ г/см³), когда в отсутствие растворителя бо́льшая часть нитроглицерина находится в газовой фазе, и участка подъема скорости газообразования обнаружить не удается.

Влияние продуктов распада на его течение. Описанные в предыдущих разделах опыты, проведенные при умеренных m/v, не показывают существенного ускоряющего влияния продуктов распада на его течение. В этом отношении они не согласуются с общераспространенными представлениями о чрезвычайно сильном каталитическом действии ничтожных количеств продуктов распада нитроглицерина на его течение, на которых основаны и практические способы повышения химической стойкости нитроэфиров.

Для разъяснения этого противоречия были проведены опыты по влиянию на распад некоторых из веществ, которые образуются при нем, в пер-

* Растворы нитроглицерина в тринитробензоле и дибутилфталате распадаются аналогичным образом.

ую очередь воды и двуокиси азота, а также примесей, которые могут одержаться в нитроглицерине или быть к нему добавлены.

Опыты по влиянию воды были поставлены таким образом, что опреде-енное ее количество конденсировалось в сосуде с тщательно эвакуиро-анным при обычной температуре нитроглицерином. О количестве воды, растворяющейся в нитроглицерине *, судили, за отсутствием достаточных ведений о растворимости, по давлению ее паров над нитроглицерином при температуре опыта (100°).

Опыты (рис. 10) показывают, что если давление водяных паров на-ходится в определенных пределах, то в начале опыта наблюдается индук-ционный период, в течение которо-го давление остается почти посто-янным. Затем наступает резкое па-дение давления; последнее прохо-дит через минимум, после кото-рого наступает более (при значи-тельном содержании воды) или менее (при малом ее содержании) быстрый рост давления. При этом газовая фаза над жидкостью при-обретает интенсивную бурую окра-ску. Индукционный период обыч-но увеличивается при увеличении содержания воды.

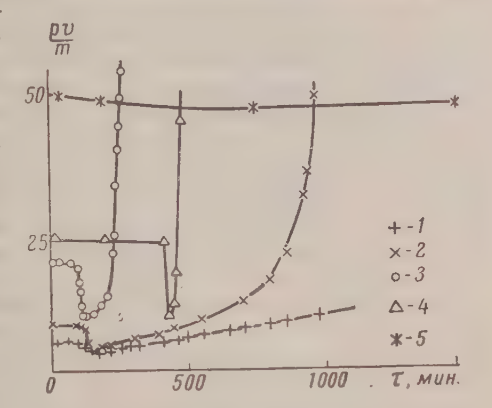


Рис. 10. Влияние воды на разложение нитроглицерина при 100° и m/v г/см³ $\cdot 10^{-4}$, равных: *1* — 87, $p_{HO_2} = 47$ *мм*; *2*—137, $p_{H_2O} = 117$ *мм*; *3* — 86, $p_{H_2O} = 172$ *мм*; *4*—126, $p_{H_2O} = 304$ *мм*; *5*—86, $p_{H_2O} = 471$ *мм*

Если начальное давление паров воды мало (50 *мм*, то падение дав-ления происходит постепенно, и последующее ускорение газообра-зования выражено слабо.

Если начальное давление паров оды велико (>470 *мм* в наших пытах), то наблюдается очень мед-енное слабое падение давления (20—40 *мм*), и роста скорости газообразо-ания в пределах данной длительности опыта (∼ 35 час.) не происходит.

Из совокупности этих данных следует, что вода в некотором интер-але концентрации оказывает сильное влияние на разложение нитрогли-ерина, вызывая резкое ускорение газообразования **.

Судя по наличию небольшой кислотности нитроглицерина к началу адения давления, следует полагать, что распад нитроглицерина идет во время индукционного периода, но без явного образования газооб-азных продуктов. Возможно, что резкое падение давления водяных па-ов обусловливается увеличением их растворимости в нитроглицерине следствие повышения его кислотности. Растворение же воды в нитро-лицерине в присутствии кислоты приводит к интенсивному развитию идролитической и последующих реакций.

Нитроглицерин не является исключением в этом отношении. Подоб-ое же влияние оказывает вода и на нитрогликоль, а также в известных словиях и на нитроклетчатку.

В описанных опытах ускорение газообразования вызывалось водой, веденной в нитроглицерин извне. Аналогичное влияние оказывает и ода, образующаяся при термическом распаде нитроглицерина. Если роводить разложение (100°) при достаточно больших m/v ($20-500 \cdot 10^{-4}$ /см³), то газообразование идет с непрерывным ускорением, вначале от-

* Опыты производились при значительных m/v (∼$100 \cdot 10^{-4}$ г/см³), и удельный вес азофазной реакции не мог быть значительным.

** Опыты по влиянию воды на распад нитроглицерина были проведены в основной х части студентом Г. Н. Беспаловым.

носительно медленным, а по достижении определенного давления резко возрастающим. При этом, когда ускорение газообразования начинает сильно расти, содержание конденсирующихся при комнатной температуре газов в продуктах распада быстро увеличивается.

Обычно главной причиной пониженной стойкости нитроэфиров считают остатки, даже ничтожные, кислотной нитрационной смеси, в них содержащиеся. Были поставлены поэтому опыты, при которых к нитроглицерину добавлялись небольшие количества кислот — азотной или серной. Результаты опытов показывают, что даже значительные добавки азотной кислоты (~6%) не вызывают немедленно резкого ускорения распада; последнее наступает лишь спустя весьма большое время, в данном опыте — после 15 час. разложения при 100°, шедшего с приблизительно постоянной, но повышенной в несколько раз (по сравнению с чистым нитроглицерином) скоростью.

Аналогичное, но более сильное влияние оказывает серная кислота.

Наличие значительного индукционного периода действия кислот в сочетании со своеобразной картиной влияния воды приводит к предположению, что ускорение газообразования кислотами или водой существенно усиливается при их совместном присутствии, предположению вполне естественному, если рассматривать как первопричину ускорения гидролиз нитроэфира.

Действительно, опыты, при которых к нитроглицерину добавлялись одновременно и вода, и азотная кислота, дали резкое сокращение индукционного периода и быстрое ускорение газообразования. Вероятно, поэтому индукционный период при добавлении одной кислоты обусловлен необходимостью накопления при распаде воды, а индукционный период при добавлении одной воды — необходимостью накопления кислоты (точнее, NO_2, образующей с водой кислоты).

Следует добавить, что развивающаяся под действием воды или кислот реакция является самоускоряющейся и достигает весьма больших скоростей: при данной температуре (100°) опыта скорость газообразования может возрастать по сравнению с начальным ее значением для нейтрального нитроглицерина в 100 и более раз.

Если нитроглицерин содержит такие примеси, которые быстро разлагаются с образованием кислот (или NO_2), то при одновременном наличии или образовании воды также может наступить быстрый ускоряющийся распад. При наличии только кислоты или воды такого распада не наблюдается. Так, добавление тетранитрометана (2%) к нитроглицерину не увеличило существенно скорости газообразования. Это согласуется со сказанным выше: хотя тетранитрометан разлагается быстрее нитроглицерина (в парах $k = 10^{16,2} \cdot e^{-38100/RT}$), однако при распаде он может образовать лишь окислы азота, а не воду; соответственно кислоты не образуется, и ускорения, ею вызываемого, не наблюдается. Прямое подтверждение этого вывода дают также результаты опытов по разложению нитроглицерина в присутствии небольших количеств сухой двуокиси азота *. В течение длительного (по приблизительно в $1^1/_2$ раза меньшего, чем без NO_2) времени газообразование шло со скоростью, не отличающейся от скорости газообразования чистого нитроглицерина.

Напротив, если к нитроглицерину добавить вещество, связывающее кислоты или двуокись азота (которая с водой быстро образует кислоты),

* Опыты по влиянию двуокиси азота на распад нитроглицерина были проведены Л. Е. Цебуховской. Окись азота при малых давлениях, по ее данным, не влияет на течение распада, по крайней мере, на начальных его стадиях.

Наши опыты по разложению как сухого, так и увлажненного нитроглицерина при 100° в присутствии углекислоты показали, что она не оказывает существенного влияния на течение газообразования.

например дифениламин*, то наступление ускорения газообразования сильно задерживается, по-видимому, пока дифениламин не будет исчерпан вступлением в реакцию с продуктами распада. Точно так же добавление к нитроглицерину углекислого кальция (4%) удлиняет (при 100°) время до наступления резкого ускорения газообразования приблизительно в полтора раза.

Авторы выражают благодарность Н. М. Эмануэлю за ознакомление с рукописью и существенные замечания по ее содержанию, учтенные в окончательной редакции статьи.

Выводы

1. При разложении нитроглицерина в парах при 140—165° скорость газообразования падает со временем по закону, близкому к мономолекулярному, и не зависит от концентрации. Изменение цвета газообразных продуктов распада в ходе последнего (появление и исчезновение бурой окраски — NO_2), а также характер отклонений от мономолекулярного закона, дают основания считать распад сложным процессом, включающим две или более последовательные реакции. Установлено протекание, наряду с гомогенной реакцией, гетерогенной реакции на поверхности стекла. Распад паров нитрогликоля, скорость которого также не зависит от концентрации, протекает с некоторым ускорением в начале процесса.

Определены температурные коэффициенты скорости газообразования для обоих веществ и рассчитаны кинетические константы.

2. Разложение нитроглицерина в жидкой фазе при 100° идет при небольших m/v со скоростью, лишь слабо растущей со временем, даже если летучие продукты не удаляются. Температурный коэффициент скорости очень близок к установленному прежними исследованиями при отводе продуктов распада. При 140—150° газообразование идет со скоростью, значительно меньшей, чем в парах.

3. Вода в некотором интервале концентрации дает резкое ускорение распада жидкого нитроглицерина и нитрогликоля, по-видимому, в результате гидролиза. Азотная кислота также приводит после индукционного периода к сильному ускорению распада. При совместном присутствии воды и кислоты их ускоряющее действие сильно возрастает. Этим действием и объясняется наступление резкого самоускоряющегося распада нитроэфиров, которое наблюдается при больших m/v.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
23. I. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Robertson, Journ. Chem. Soc., 95, 1241, 1909.
2. W. Will, Z. angew. Chem., 14, 774, 1901.
3. А. В. Сапожников и др., ЖРФХО, 36, 836, 1904; 37, 822, 1905; 38, 1186, 1906.
4. С. З. Рогинский и Л. М. Сапожников, Ж. физ. химии, 2, 80, 1931; С. З. Рогинский, Sow. Phys., I, 642, 1932; А. Я. Лукин, Ж. физ. химии, 3, 406, 1932.
5. H. Muraour, J. chim. phys., 31, 138, 1934.
6. К. К. Андреев, J. chim. phys., 31, 141, 1934.
7. А. Я. Апин, О. М. Тодес и Ю. Б. Харитон, Ж. физ. химии, 8, 866, 1936.
8. J. B. Levy, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3254, 3790, 1954; F. H. Pollard, A. E. Pedler and C. J. Hardy, Nature, 20, 979, 1954.
9. Н. Д. Маурина, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1951.
10. Reichsanstalt VII, der chemisch-technischen Reichsanstalt, 148, 1929.
11. J. D. Brandner, Industr. and Engng. Chem., 30, 681, 1938.
12. А. Ф. Беляев, Ж. физ. химии, 14, 1009, 1940.

* В этих опытах нитроглицерин не освобождался эвакуацией от летучих примесей (по-видимому, главным образом вода). Последующие опыты показали, что действие дифениламина более сложно, и в отсутствие воды он может приводить и к ускорению газообразования на определенных этапах распада нитроглицерина.

THE THERMAL DECOMPOSITION OF NITRO ESTERS

K. K. Andreev, A. P. Glazkova, N. D. Maurina and *B. S. Svetlov (Moscow)*

Summary

In the vapor phase decomposition of nitroglycerine at 140—165° the rate of gas formation falls with time according to a law approaching the monomolecular and is independent of the concentration. The change in color of the gaseous decomposition products in the course of the decomposition (the appearance and disappearance of a reddish brown color due to NO_2), and the character of the deviation from a monomolecular law, give grounds to consider the decomposition as a complex process comprising two or more consecutive reactions. In addition to a homogeneous reaction a heterogeneous one has been found to take place on the glass surface. The decomposition of nitroglycol vapors the rate of which is also independent of the concentration takes place with a certain initial acceleration. The temperature coefficients of gas formation have been determined for both substances and the kinetic constants have been calculated.

In the liquid phase at 100° C the decomposition of nitroglycerine takes place at small m/v at a rate that only slowly increases with time even when the volatile products are not removed. The temperature coefficient of the reaction rate is very close to that established in previous studies with removal of the decomposition products. At 140—150° the formation of gas takes place at a much lower rate than for the vapor.

For a certain concentration range water sharply accelerates the decomposition of liquid nitroglycerine and nitroglycol, evidently due to hydrolysis. Nitric acid also leads to a large acceleration after an induction period. The accelerating effect increases greatly in the joint presence of the water and acid. This explains the abrupt autoacceleration of the decomposition of nitroesters observed at large m/v values.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ. II

Д. Н. Шигорин

В ранее опубликованной работе [1] был рассмотрен вопрос об электронной модели химического строения молекул и ее применении для расчета молекулярных характеристик соединений с сопряженными связями*. Имеются в виду следующие характеристики молекул: энергия связи — $E_{C\doteq C}$, энергия образования молекулы — $E_м$, длина связи $l_{C\doteq C}$, величина электронной плотности, приходящаяся на данную связь $Z_{\sigma+\pi}$ или Z_{π}, ненасыщенность атомов (индекс свободной валентности) — F, величина двоесвязанности (индекс связи) — $N_{\sigma+\pi}$ или N_{π} и некоторые другие.

Существующие методы квантовой химии недостаточно отражают характерные особенности строения молекул, являются полуэмпирическими, приближенными и весьма трудоемкими. В таких условиях поиски более простых методов расчета (основанных на непосредственной связи между свойствами и фундаментальными элементами химического строения) характеристик молекул являются безусловно целесообразными.

Мы попытались [1] разработать именно такого рода метод расчета молекул с сопряженными связями. В работе [1] даны лишь результаты решения задачи без необходимого их пояснения. Задача ставится и решается следующим образом:

Если известны характеристики S атомов или связей в простейших молекулах, полученные опытным путем или при помощи сложных теоретических расчетов (например, методом молекулярных орбит), то характеристики атомов и связей сложных молекул могут быть выражены через соответствующие параметры простых соединений с учетом их изменения (деформации) под влиянием окружающих атомов. Так, например, связь C$\doteq$C в любом ароматическом соединении можно рассматривать как измененную (деформированную) связь C = C этилена под влиянием окружающих атомов.

Таким образом для решения поставленной задачи необходимо найти зависимость между свойствами атомов или связей и характерными особенностями химического строения молекул (основными элементами порядка химической связи атомов в духе теории А. М. Бутлерова).

Основными элементами порядка химической связи атомов, определяющим свойства связей или атомов молекулы, являются:

а) Число атомов, окружающих данный атом, или связь в молекуле, т. е. число ближайших n, последующих n_1 и дальнейших n_2, соседей данного атома или связи.

б) Природа атомов, характеризуемая их электроотрицательностями (Z_x, Z_c),

---

* В статье [1] на стр. 2754 строка 61 следует читать: ...«уменьшается абсолютная величина полной энергии H_0»; на стр. 2769 в последнем уравнении у второго члена множитель в скобке должен иметь вид: $\left(n - m + \frac{Z_x}{Z_c} m\right)$.

в) Геометрическое расположение и валентное состояние атомов. Следовательно, для решения поставленной задачи мы должны искать зависимость

$$S = \varphi\,(n, n_1, n_2, Z_x, Z_c)$$

при условии, если геометрическое расположение и валентное состояние атомов остаются почти неизменными. Первоначально, еще упрощая задачу, будем считать $Z_c = Z_x$. Тогда поставленная задача формулируется так:

$$S = C\,(Z)\,\varphi_1\,(n, n_1, n_2).$$

Для установления указанной зависимости будем считать справедливым следующие положения:

1. В молекуле с сопряженными связями (при соответствующих условиях) любой π-электрон одновременно взаимодействует (образует связи) со всеми ближайшими соседями, имеющими π-электроны с антипараллельными спинами (схема 1):

2. Характер взаимодействия π-электронов с антипараллельными спинами таков, что усиление (или ослабление) их взаимодействия с одними соседями приводит к ослаблению (или усилению) взаимодействия с другими.

3. В рассматриваемых системах характеристики связей и атомов изменяются линейно с изменением числа соседей и их электроотрицательности.

Непризнание положения 1) приводит к понятиям теории резонанса ныне отвергнутой. Вышеупомянутые положения нами рассматривались ранее в других работах. В частности, положение 1) нами было сформулировано в 1951 г. в работе [2].

Ненасыщенность атомов (Индекс свободной валентности *F*)

Пусть дан атом углерода, который образует три σ-связи и имеет один свободный π-электрон; назовем такой атом ненасыщенным. Очевидно, что ненасыщенность (или, как иногда называют, индекс свободной валентности F) такого атома углерода C_0 будет равна $F_0 = 1$ (схема 2,*а*).

а *б* *в*

С увеличением числа ближайших соседей до трех, имеющих π-электроны с антипараллельными спинами, ненасыщенность атома C_0 становится равной нулю, $F_0 = 0$ (схема 2,*б*). При этом принимается, что π-электрон атома C_0 одновременно взаимодействует с образованием соответствующих π-связей с π-электронами атомов C_1, C_2 и C_3. Ясно, что доля влияния одного ближайшего соседа на изменение величины F атома C_0 составляет $^1/_3$. Если каждый ближайший сосед атома C_0 будет иметь по два соседа C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}, имеющих π-электроны, то взаимодействие атомов C_1, C_2, C_3 с атомом C_0 ослабнет вследствие того, что каждый из них одновременно будет взаимодействовать не только с атомом C_0, но и с двумя другими атомами, являющимися по отношению к атому C_0 последующими соседями (схема 2,*в*). Очевидно, что с увеличением числа последующих соседей ненасыщенность атома C_0 будет возрастать. Максимальное число последующих соседей равно шести. Если бы эти шесть атомов непосредственно были связаны с атомом C_0, то доля влияния каждого на изменение F была бы равна $^1/_6$. Вследствие того что последующие атомы влияют на атом C_0 через ближайших соседей, то доля влияния каждого из них будет составлять $\frac{1}{3}\cdot\frac{1}{6}$. Далее, каждый последующий атом может иметь еще по два соседа, имеющих π-электроны, которые по отношению к атому C_0 будут являться дальнейшими соседями. Максимальное число таких соседей будет равно 12 (схема 2,*г*). Если бы все 12 атомов были непосредственно связаны с атомом C_0, то доля влияния каждого на изменение величины ненасыщенности равнялась бы $^1/_{12}$. В силу того что каждый дальнейший атом влияет на атом C_0 через последующие и ближайшие его соседи, то коэффициент влияния одного дальнейшего соседа будет равен $\frac{1}{12}\cdot\frac{1}{6}\cdot\frac{1}{3}$.

Таким образом мы можем сформулировать, что с увеличением числа ближайших соседей n ненасыщенность атома C_0 падает, а с увеличением последующих n_1 возрастает и уменьшается вновь с ростом числа дальнейших соседей n_2. Сказанное можно записать в виде затухающего знакопеременного ряда:

$$F = F_0 - \Delta F n + \Delta F_1 n_1 - \Delta F_2 n_2 + \ldots \quad (1)$$

Величины ΔF, ΔF_1 и ΔF_2 характеризуют изменение ненасыщенности атома C_0 при изменении соответственно числа ближайших, последующих и дальнейших соседей на единицу. Из сказанного выше ясно, что можно написать отношение

$$\Delta F : \Delta F_1 : \Delta F_2 = \frac{1}{3} : \frac{1}{3\cdot 6} : \frac{1}{3\cdot 6\cdot 12} = 1 : \frac{1}{6} : \frac{1}{72}.$$

Тогда уравнение (1) можно записать так

$$F = F_0 - \Delta F n + \frac{\Delta F}{6} n_1 - \frac{\Delta F}{72} n_2. \quad (2)$$

Подставим в уравнение (2) численные значения $F_0 = 1$, $\Delta F = F_0/3 = 0{,}333$, тогда получим

$$F = 1 - 0{,}333 n + 0{,}0555 n_1 - 0{,}0046 n_2. \quad (3)$$

Расчет по уравнению (3) ненасыщенности F атомов углерода в соединениях с сопряженными связями правильно передает ход изменения F и по абсолютной величине дает значения, близкие к величинам, рассчитанным по методу молекулярных орбит (табл. 1). В табл. 1 значения F и F^* соответствуют расчетам с учетом и без учета третьего члена в уравнении (3). Если принять ненасыщенность атома углерода в бензоле, равную $F = 0{,}398$ (метод молекулярных орбит), то по уравнению (2) можно рассчи-

Таблица 1

№ п.п	Соединение	Тип атома	n	n_1	n_2	F			β в ед. β_0 (10)	$\varepsilon = \Sigma\, \varepsilon_0$ в ед. β_0		$E_0 = \Sigma\, \beta$ в ед. β_0	
						По ур-нию (3)	По ур-нию (4)	М. М. О (3)		По уравнениям (11) и (12)	М. М. О (5)	По уравнениям (10) и (17)	М. М. О (5)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Этилен $H_2C=CH_2$	C	1	0	0	0,667	0,632						
2.	Бензол	C	2	2	1	0,445* 0,440	0,403* 0,398	0,398	1,3336 1,3268*	2,002 1,961*	2,000	8,002 7,961*	8,000
3.	Нафталин	C_1 C_4 C_5 C_8	2	3	3	0,500* 0,487	0,462* 0,447	0,452	1,2656 1,2452*				
		C_2 C_3 C_6 C_7	2	2	2	0,445* 0,436	0,403* 0,393	0,404	1,3404 1,3268*				
		C_9 C_{10}	3	4	2	0,223* 0,214	0,163* 0,153	0,104	1,6672 1,6536*	3,758 3,595*	3,68	13,758 13,595*	13,68
4.	Антрацен	C_2 C_3 C_6 C_7	2	2	2	0,445* 0,436	0,403* 0,393	0,408	1,3404 1,3268*				
		C_1 C_4 C_5 C_8	2	3	3	0,500* 0,487	0,462* 0,447	0,459	1,2656 1,2452*				
		C_9 C_{10}	2	4	5	0,556* 0,533	0,521* 0,496	0,520	1,1976 1,1636*				
		C_{11} C_{12} C_{13}	3	4	3	0,223* 0,209	0,163* 0,148	0,106	1,6740 1,6526*	5,515 [illegible]	5,32	19,515	19,32

Таблица 1 *(продолжение)*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
5.	Фенантрен	C_2 C_2 C_6 C_7	2	2	2	0,445* 0,436	0,403* 0,393	0,404 0,407	1,3404 1,3268*				
		C_1 C_8	2	3	3	0,500* 0,487	0,462* 0,447	0,452	1,2656 1,2452*				
		C_4 C_5 C_9 C_{10}	2	3	4	0,500* 0,482	0,462* 0,442	0,440 0,451	1,2724 1,2452*				
		C_{11} C_{14}	3	4	3	0,223* 0,209	0,163* 0,148	0,109	1,6740 1,6536*				
		C_{12} C_{13}	3	5	4	0,278* 0,260	0,222* 0,202	0,139	1,5992 1,5720*	5,529 5,230*	5,42	19,529 19,230*	
6.	Трифенилен	C_2 C_3 C_6 C_7 C_{10} C_{11}	2	2	2	0,445* 0,436	0,403* 0,393	0,405	1,3404 1,3268*				
		C_1 C_4 C_5 C_8 C_9 C_{12}	2	3	4	0,500* 0,482	0,462* 0,442	0,439	1,2724 1,2452*				
		C_{13} C_{14} C_{15} C_{16} C_{17} C_{18}	3	5	5	0,278* 0,255	0,222* 0,198	0,139	1,6060 1,5720*	7,313 6,864*	7,24	25,313 24,864*	25,24

Таблица 1 (*продолжение*)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
7	Пирен	C_4 C_9	2	2	3	0,445* 0,431	0,403* 0,388	0,394	1,3472 1,3268*				
		C_3 C_5 C_8 C_{10}	2	3	3	0,500* 0,487	0,462* 0,447	0,469	1,2656 1,2452*				
		C_1 C_2 C_6 C_7	2	3	4	0,500* 0,482	0,462* 0,442	0,452	1,2724 1,2452*				
		C_{11} C_{12} C_{13} C_{14}	3	4	4	0,223* 0,205	0,163* 0,143	0,111	1,6808 1,6536*				
		C_{15} C_{16}	3	6	5	0,334* 0,311	0,282* 0,257	0,148	1,5244 1,4904*	6,618 6,210*	6,48	22,618 22,210*	22,48
8.	Коронен	C_8 C_9 C_{11} C_{12} C_{14} C_{15} C_{17} C_{18} C_{20} C_{21} C_{23} C_{24}	2	3	4	0,500* 0,482	0,462* 0,442		1,2724 1,2452*				
		C_7 C_{10} C_{13} C_{16} C_{19} C_{22}	3	4	4	0,223* 0,205	0,163* 0,143		1,6808 1,6536*				
		C_1 C_2 C_3 C_4 C_5	3	6	7	0,334* 0,302	0,282* 0 247		1,5380 1,4904*				

Таблица 1 *(продолжение)*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
9.	Трифенилметил	C_2 C_4 C_9 C_{11} C_{14} C_{16}	2	2	2	0,445* 0,436	0,403* 0,393		1,3404 1,3268*				
		C_3 C_{10} C_{15}	2	2	1	0,445* 0,440	0,403* 0,398		1,3336 1,3268*				
		C_1 C_5 C_8 C_{12} C_{13} C_{17}	2	3	3	0,500* 0,487	0,462* 0,447		1,2656 1,2452*				
		C_6 C_7 C_{18}	3	4	5	0,223* 0,200	0,163* 0,138		1,6876 1,6536*				
		C_{19}	3	6	6	0,334* 0,306	0,282* 0.252		1,5312 1,4904*	7,231 6,864*	6,79	26,231 25,864*	25,79

тать новое значение $\Delta F = 0{,}358$. Тогда уравнение ненасыщенности атомов в соединениях углерода с сопряженными связями напишется

$$F = 1 - 0{,}358n + 0{,}0593n_1 - 0{,}005n_2. \qquad (4)$$

Расчет F по уравнению (4) дает весьма близкие величины к данным, полученным по методу молекулярных орбит (табл. 1). Данные для сравнения взяты из книги Пульмана [3]. В том случае, если в числе соседей атома углерода в молекуле встречаются гетероатомы (N, O, S и др.), тогда уравнение для F будет иметь вид:

$$F = \left[1 - \Delta F\left(n - m + m\frac{Z_x}{Z_c}\right) + \frac{\Delta F}{6}\left(n_1 - m_1 + m_1\frac{Z_x}{Z_c}\right) - \frac{\Delta F}{72}\left(n_2 - m_2 + m_2\frac{Z_x}{Z_c}\right)\right]. \qquad (5)$$

Уравнение ненасыщенности гетероатома запишется так:

$$F_x = \left[\frac{Z_x}{Z_c} - \Delta F\left(n - m + m\frac{Z_x}{Z_c}\right) + \frac{\Delta F}{6}\left(n_1 - m_1 + m_1\frac{Z_x}{Z_c}\right) - \frac{\Delta F}{72}\left(n_2 - m_2 + m_2\frac{Z_x}{Z_c}\right)\right]. \qquad (6)$$

В этих уравнениях n, n_1 и n_2 — общее число соответствующих соседей, m, m_1 и m_2 — число соседних гетероатомов; Z_x и Z_c — электроотрицательности гетероатома и атома углерода по Л. Полингу [4]. В случае атома азота расчетные уравнения, соответствующие выражениям (5) и (6), будут иметь вид:

$$F = [1 - 0{,}333(n - m + 1{,}2m) + 0{,}0555(n_1 - m_1 + 1{,}2m_1) - 0{,}0046(n_2 - m_2 + 1{,}2m_2)] \qquad (7)$$

или

$$F = [1 - 0{,}358(n - m + 1{,}2m) + 0{,}0593(n_1 - m_1 + 1{,}2m_1) - 0{,}005(n_2 - m_2 + 1{,}2m_2)]; \qquad (7')$$

$$F_N = [1{,}2 - 0{,}333(n - m + 1{,}2m) + 0{,}0555(n_1 - m_1 + 1{,}2m_1) - 0{,}0046(n_2 - m_2 + 1{,}2m_2)] \qquad (8)$$

или

$$F_N = [1{,}2 - 0{,}358(n - m + 1{,}2m) + 0{,}0593(n_1 - m_1 + 1{,}2m_1) - 0{,}005(n_2 - m_2 + 1{,}2m_2)]. \qquad (8')$$

По уравнениям (7) и (8) рассчитаны значения F для пиридина и хинолина (табл. 2); в литературе расчет F для такого рода соединений проводится, аналогично соответствующим производным бензола, что приводит к отождествлению α-места в пиридине с ортоположением в анилине, что, по нашему мнению, неправильно.

Интегралы β

В работе [1] аналогично уравнению (2) нами было выделено уравнение для β любого атома. Это уравнение имеет вид:

$$\beta = \beta_0 + \Delta\beta(n - 1) - \frac{\Delta\beta}{6}n_1 + \frac{\Delta\beta}{72}\cdot n_2. \qquad (9)$$

Расчетное уравнение для β π-электрона любого атома углерода записывается так:

$$\beta = \beta_0[1 + 0{,}49(n - 1) - 0{,}0816\,n_1 + 0{,}0068\,n_2]. \qquad (10)$$

Таблица 2

№ п.п	Соединение	Тип атома	n	m	n_1	m_1	n_2	m_2	F По ур-ию (7)	F По ур-ию (7′)	F По ур-ию (8)	F По ур-ию (8)′	β в ед. β_0 по ур-ниям (15) и (16)	$E_0 = \Sigma\beta$ в ед. β_0 по ур-нию (17)	ε_0 в ед. β_0 по ур-ниям (15 и 16)	$\varepsilon = \Sigma\varepsilon_0$ В ед. $\Sigma\beta_0$ по ур-нию (12)	$\varepsilon = \Sigma\varepsilon_0$, $\beta_0 \approx$ 20 ккал	Литер. данные ккал. (4)
1.	Пиридин	C_1 C_5	2	1	2	0	1	0	0,378* 0,374	0,331* 0,326			1,432* 1,425		0,432* 0,425			
		C_2 C_4	2	0	2	1	1	0	0,456* 0,452	0 414* 0,409			1,317* 0,310		0,317* 0,310			
		C_3	2	0	2	0	1	1	0 445* 0,440	0,403* 0,397			1,335* 1,327		0,335* 0,327			
		N	2	0	2	0	1	0			0,645* 0,640	0,603* 0,598	1,600* 1,592	8.433* 8,389	0,400* 0,392	2,223* 2,189	44,7* 43,8	43
2.	Хинолин	C_1	2	1	2	0	2	0	0,378* 0,369	0,331* 0,321			1,438* 1,425		0,438* 0,425			
		C_2	2	0	2	1	2	0	0,456* 0,447	0,414* 0,404			1,324* 1,310		0,324* 0,310			
		C_3 C_4	2	0	3	0	3	1	0,500* 0,486	0,462* 0,446			1,267* 1,245		0,267* 0,245			
		C_5	2	0	2	0	2	0	0,445* 0,436	0,403* 0,393			1,340* 1,327		0,340* 0,327			
		C_6	2	0	2	0	2	1	0,445* 0,435	0,403* 0,392			1,342* 1,327		0,342* 0,327			
		C_7	2	0	3	1	3	0	0,512* 0,498	0,474* 0,459			1,249* 1,229		0,249* 0,229			
		C_8	3	0	4	1	2	0	0,234* 0,225	0,175* 0,165			1,651* 1,637		0,651* 0,637			
		C_9	3	1	4	0	2	0	0,156* 0,147	0,092* 0,082			1,765* 1,752		0,765* 0,752			
		N	2	0	3	0	3	0			0,700* 0,687	0,662* 0,647	1,519* 1,494	14,162* 13,991	0,319* 0,294	3,962* 3,791	79,2* 75,8	75

В уравнении (10) множитель $n-1$ вместо n появляется вследствие того что β_0 существует тогда, когда уже имеется один ближайший сосед у данного атома. Очевидно, что разность интегралов обобществления π-электрона атома с учетом и без учета его взаимодействия с соседями и составляет величину отклонения от обычной аддитивности (или, как ее иногда называют, энергией сопряжения, рассчитанной на один π-электрон). Обозначим эту величину $\varepsilon_0 = \beta - \beta_0$. Уравнение для определения ε_0 будет иметь вид:

$$\varepsilon_0 = \beta_0 [0{,}49 (n-1) - 0{,}0816 n_1 + 0{,}0068 n_2]. \qquad (11)$$

Общая величина отклонения для молекулы от обычной аддитивности будет равна сумме

$$\varepsilon = \sum_i \varepsilon_{0,\,i}. \qquad (12)$$

В том случае, если в числе соседей атома углерода в молекуле встречаются гетероатомы, тогда уравнение для β будет иметь вид:

$$\beta = \beta_0 \Big[1 + 0{,}49 \Big(n - 1 - m + m \frac{Z_x}{Z_c}\Big) - 0{,}0816 \Big(n_1 - m_1 + m_1 \frac{Z_x}{Z_c}\Big) + $$
$$+ 0{,}0068 \Big(n_2 - m_2 + m_2 \frac{Z_x}{Z_c}\Big)\Big]. \qquad (13)$$

Интеграл β гетероатома определяется по уравнению

$$\beta_x = \beta_0 \frac{Z_x}{Z_c} \Big[1 + 0{,}49 \Big(n - 1 - m + m \frac{Z_x}{Z_c}\Big) - \qquad (14)$$
$$- 0{,}0816 \Big(n_1 - m_1 + m_1 \frac{Z_x}{Z_c}\Big) + 0{,}0068 \Big(n_2 - m_2 + m_2 \frac{Z_x}{Z_c}\Big)\Big]$$

С участием атома азота расчетные уравнения, соответствующие уравнениям (13) и (14), запишутся так

$$\beta = \beta_0 [1 + 0{,}49 (n - 1 - m + 1{,}2m) - 0{,}0816 (n_1 - m_1 + 1{,}2m_1) + $$
$$+ 0{,}0068 (n_2 - m_2 + 1{,}2m_2)], \qquad (15)$$

$$\beta_N = 1{,}2\beta_0 [1 + 0{,}49 (n - 1 - m + 1{,}2m) - $$
$$- 0{,}0816 (n_1 - m_1 + 1{,}2m_1) + 0{,}0068 (n_2 - m_2 + 1{,}2m_2)]. \qquad (16)$$

Уравнения для расчета ε_0 будут иметь вид:

$$\varepsilon_{0,\,C} = \beta_0 [0{,}49 (n - 1 - m + 1{,}2m) - 0{,}0816 (n_1 - m_1 + 1{,}2m_1) + $$
$$+ 0{,}0068 (n_2 - m_2 + 1{,}2m_2)], \qquad (15')$$

$$\varepsilon_{0,\,N} = 1{,}2\beta_0 (0{,}49 (n - 1 - m + 1{,}2m) - 0{,}0816 (n_1 - m_1 + 1{,}2m_1) + $$
$$+ 0{,}0068 (n_2 - m_2 + 1{,}2m_2)]. \qquad (16')$$

Полная энергия обобществленных π-электронов равна сумме интегралов β:

$$E_0 = \sum_i \beta_i \qquad (17)$$

Величины β, ε и $\Sigma\beta$, рассчитанные по выше приведенным уравнениям, даны в табл. 1 и 2. В этих таблицах цифры без звездочки и со звездочкой соответствуют расчетам с учетом и без учета третьего члена в использованных уравнениях. Следует отметить хорошее совпадение полученных

величин с данными метода молекулярных орбит [4,5]*. Таким образом в соединениях рассматриваемого класса атомы углерода естественным путем подразделяются на различные типы, характеризуемые числом ближайших (n), последующих (n_1) и дальнейших (n_2) соседей, что можно символически записать так: C^{n, n_1, n_2}. Атомы данного типа имеют одинаковые значения F и β.

Двоесвязанность связей («порядок связи» N)

Между атомами C_1 и C_2 образуется π-связь. Если бы не было соседних атомов C_3, C_4, C_5, C_6, имеющих π-электроны, то связь $C_1 - C_2$ имела бы порядок $N = 2$, равный порядку связи в этилене. С увеличением числа ближайших соседей порядок связи $C_1 - C_2$ (схема 3) будет уменьшаться

вследствие того, что π-электроны атомов C_1 и C_2 одновременно взаимодействуют не только друг с другом, но также с π-электронами атомов C_3, C_4, C_5 и C_6. Далее следует учесть, что π-электроны атомов C_3, C_4, C_5, C_6 (ближайших соседей связи $C_1 - C_2$) одновременно взаимодействуют не только с π-электронами атомов C_1 и C_2, но также с π-электронами атомов C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13} и C_{14} (последующих соседей связи $C_1 - C_2$). В результате этого взаимодействие π-электронов связи C_1 и C_2 с π-электронами ближайших соседей ослабнет. Поэтому можно сделать вывод, что порядок N связи $C_1 - C_2$, величина электронной плотности, ей соответствующая, $Z_{0,\pi}$, и энергия этой связи с увеличением числа ближайших соседей будут уменьшаться, а с ростом числа последующих — увеличиваться; в то время как величина межатомного расстояния $C_1 - C_2$ с ростом числа ближайших соседей будет возрастать, а с увеличением числа последующих — уменьшаться.

Атомы углерода, образующие связь $C_1 - C_2$, имеют по три ближайших соседа и по шести последующих соседей. Поэтому коэффициенты взаимодействия между атомами C_1, C_2 с ближайшими и последующими соседями будут относиться между собою, как 6 : 1. В данном случае, когда рассматривается изменение состояния не атома, а связи $C_1 - C_2$ при максимальном числе ближайших и последующих соседей, уравнение порядка связи запишется следующим образом:

$$N_{\sigma+\pi} = N_0 - \Delta N n_1 + \frac{\Delta N}{6} n_2. \qquad (18)$$

В уравнении (18) n_1 — суммарное число ближайших соседей атомов C_1 и C_2 без двух (принимающих участие в образовании связи и учитываются в расчете дважды):

$$n_1 = n_1' + n_1'' - 2.$$

В случае максимального числа ближайших соседей

$$n_1 = 3 + 3 - 2 = 4;$$

* В настоящей работе приводятся лишь некоторые примеры рассчитанных молекул; автором рассчитано боле 50 соединений с различным строением.

n_2 — суммарное число последующих соседей атомов C_1 и C_2 без четырех (повторяющихся при определении числа соседей дважды):

$$n_2 = n_2' + n_2'' - 4.$$

При максимальном числе последующих соседей

$$n_2 = 6 + 6 - 4 = 8.$$

Нетрудно заметить, что $n_1 = n_1' + n_1'' - 2$ равно числу ближайших соседей данной связи $C_1 - C_2$, а $n_2 = n_2' + n_2'' - 4$ равно числу последующих соседей этой связи. Поэтому уравнение порядка связи будет иметь вид

$$N_{\sigma,+\pi} = N_0 - \Delta N n + \frac{\Delta N}{6} n_1. \quad (19)$$

В уравнении (19) n и n_1 — соответственно числа ближайших и последующих соседей данной связи.

Расчет порядка связи по уравнению (19) требует знания коэффициента ΔN. Он может быть определен, если известен порядок какой-нибудь связи в любом соединении. Если для связи в бензоле принять $N_{\sigma+\pi} = 1{,}667$, $N_0 = 2$ (в этилене), то можно определить ΔN. Тогда уравнение для определения порядка связей будет

$$N_{\sigma+\pi} = 2 - 0{,}200n + 0{,}0333n_1. \quad (20)$$

Для N_π уравнение будет иметь вид:

$$N_\pi = 1 - 0{,}200n + 0{,}0333n_1. \quad (21)$$

Величины, рассчитанные по уравнению (20), приведены в табл. 3. Данные таблицы показывают, что уравнение (21) правильно передает ход изменения порядков связи; численно величины близки к данным, полученным по методу молекулярных орбит [3].

Межатомные расстояния

Циклические соединения с сопряженными связями. Очевидно, что ближайшие соседи связи C = C, имеющие π-электроны, будут удлинять ее, а последующие укорачивать, что видно из схемы 3. Уравнение длины связи запишется следующим образом

$$l = l_0 + \Delta l n - \frac{\Delta l}{6} n_1 + \ldots \quad (22)$$

Расчетные уравнения для определения длины связи будут иметь вид (см. [1]):

$$l = 1{,}340 + 0{,}030n - 0{,}005n_1. \quad (23)$$

или

$$l = 1{,}330 + 0{,}036n - 0{,}006n_1. \quad (24)$$

Рассчитанные межатомные расстояния по уравнению (23) приведены в табл. 3. Они показывают, что уравнение (23) правильно передает ход изменения межатомных расстояний в соединениях и дает значения, близкие к опытным.

Имеющиеся в ряде случаев расхождения между опытными и рассчитанными величинами мы склонны объяснить в некоторых случаях неточностью экспериментальных данных, а также возможностью искажения межатомных расстояний в кристалле (например, в нафталине). Все экспериментальные данные заимствованы из книги Д. И. Китайгородского [6]. Точность экспериментальных данных, как правило, ±0,04Å.

Цепочечные молекулы. Особенностью порядка химической связи атомов в этих соединениях является наличие концевых атомов, у которых число соседей отлично от всех других атомов. Этот вопрос

№ п/п	Соединения	Тип связи	n	n_1	*E ккал*			*l*, Å		$N_{\sigma+\pi}$		N_{π}		Литературные данные [8, 9, 10, 11]
					связи по ур-ию (34)	молекулы по ур-ию (35)	Опыт (11)	По ур-ию (23)	Опыт (5)	по ур-ию (20)	М.М.О (3)	по ур-ию (29) и (32)	по ур-ию (30)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1.	Этилен $H_2C{=}CH_2$	C—C	0	0	101,16	—	—	1,340	1,340	2	2	1,333	0,800	
2.	Бензол	C—C	2	2	89,586	1050,88	1050,87	1,390	1,390	1,667	1,667	1,000	0,600	
3.	Нафталин	C_1—C_2 C_3—C_4 C_5—C_6 C_7—C_8	2	3	90,744			1,385	1,354	1,700	1,725	1,033	0,620	1,078 1,040 1,065
		C_2—C_3 C_6—C_7	2	2	89,586			1,390	1,395	1,667	1,603	1,000	0,600	0,937 0,980 0,955
		C_1—C_9 C_8—C_9 C_4—C_{10} C_5—C_{10}	3	4	84,957			1,410	1,420	1,533	1,555	0,866	0,520	0,795 0,800 0,825
		C_9—C_{10}	4	4	78,012	1644,47	1644,57	1,440	1,395	1,333	1,518	0,666	0,400	0,634 0,580 0,530
4.	Антрацен	C_2—C_3 C_6—C_7	2	2	89,586			1,390	1,390	1,667	1,586	1,000	0,600	
		C_1—C_2 C_3—C_4 C_5—C_6 C_7—C_8	2	3	90,744			1,385	1,361 1,366	1,700	1,738	1,033	0,620	
		C_4—C_{14} C_5—C_{12} C_1—C_{13} C_8—C_{11}	3	4	84,957			1,410	1,426 1,412	1,533	1,535	0,866	0,520	
		C_{10}—C_{12} C_{10}—C_{14} C_9—C_{11} C_9—C_{13}	3	5	86,115			1,405	1,387 1,395	1,566	1,606	0,900	0,540	
		C_{11}—C_{12} C_{13}—C_{14}	4	4	78,012	2238,06	2239,03 2236,18	1,440	1,440	1,333	1,485	0,666	0,400	

Таблица 3 (*продолжение*)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
5. Хризен	$C_4—C_5$ $C_{10}—C_{11}$	2	2	89,586			1,390		1,667	1,617	1,000	0,600	
	$C_3—C_4$ $C_{11}—C_{12}$ $C_9—C_{10}$ $C_5—C_6$	2	3	90,744			1,385		1,700	1,712 1,707	1,033	0,620	
	$C_1—C_2$ $C_7—C_8$	2	4	91,902			1,380		1,733	1,754	1,066	0,640	
	$C_3—C_{15}$ $C_2—C_{15}$ $C_9—C_{18}$ $C_8—C_{18}$	3	4	84,957			1,410		1,533	1,568 1,521	0,866	0,520	
	$C_1—C_{14}$ $C_{12}—C_{13}$ $C_7—C_{17}$ $C_6—C_{16}$	3	5	86,115			1,405		1,566	1,538 1,583	0,900	0,540	
	$C_{13}—C_{18}$ $C_{15}—C_{16}$	4	5	79,170			1,435		1,366	1,535	0,700	0,420	
	$C_{13}—C_{14}$ $C_{14}—C_{17}$ $C_{16}—C_{17}$	4	6	80,328	2836,28	2839,92 2836,64	1,430		1,400	1,573 1,476	0,733	0,440	

Таблица 3 (*продолжение*)

	1	2	3	4	5	6	7	14	8	9	10	11	12	13
6.	Трифенилен	$C_2—C_3$ $C_6—C_7$ $C_{10}—C_{11}$	2	2	89,586				1,390	1,395 1,390 1,385	1,667	1,637	1,000	0,600
		$C_1—C_2$ $C_3—C_4$ $C_5—C_6$ $C_7—C_8$ $C_9—C_{10}$ $C_{11}—C_{12}$	2	3	90,744				1,385	1,395 1,370 1,360 1,390 1,390 1,360	1,700	1,690	1,033	0,620
		$C_4—C_{17}$ $C_5—C_{18}$ $C_8—C_{14}$ $C_9—C_{15}$ $C_{12}—C_{16}$ $C_1—C_{13}$	3	5	86,115				1,405	1,395 1,405 1,380 1,385 1,370 1,405	1,566	1,603	0,900	0,540
		$C_{17}—C_{18}$ $C_{14}—C_{15}$ $C_{13}—C_{16}$ $C_{15}—C_{16}$ $C_{14}—C_{18}$ $C_{13}—C_{17}$	4	6	80,328	2838,60	2838,04		1,430	1,480 1,455 1,475 1,420 1,450 1,440	1,400	1,428 1,562	0,733	0,440

Таблица 3 (*продолжение*)

i		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
7.	Бензперилен	C_1—C_2 C_2—C_3 C_{20}—C_{21} C_{21}—C_{22}	2	3	90,744			1,385	—	1,700		1,033	0,620	
		C_3—C_4 C_4—C_6 C_7—C_8 C_8—C_{14} C_{15}—C_{16} C_{16}—C_{17} C_{18}—C_{19} C_{19}—C_{20}	3	4	84,957			1,410	1,400 1,410 1,430 — — 1,430 1,410 1,400	1,533		0,866	0,520	
		C_6—C_7 C_{14}—C_{15} C_{17}—C_{18}	2	4	91,902			1,380	1,380	1,733		1,066	0,640	
		C_{11}—C_{22} C_1—$_{10}$	3	5	86,115			1,405	—	1,566		0,900	0,540	
		C_{10}—C_{11} C_4—C_5 C_{12}—C_{19} C_{13}—C_{16} C_8—C_9	4	6	80,328			1,430	— 1,410 1,410 1,420 1,420	1,400		0,733	0,440	
		C_5—C_{10} C_{11}—C_{12}	4	7	81,486			1,425	—	1,433		0,766	0,460	
		C_5—C_9 C_9—C_{13} C_{12}—C_{13}	4	8	82,644	3329,83		1,420	1,430 1,420 1,430	1,466		0,800	0,480	

Таблица 3 (*продолжение*)

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
8.	Коронен	$C_8—C_9$ $C_{14}—C_{15}$ $C_{17}—C_{18}$ $C_{11}—C_{12}$ $C_{20}—C_{21}$ $C_{23}—C_{24}$	2	4	91,902			1,380	1,385	1,733		0,066	0,640	
		$C_7—C_8$ $C_7—C_{24}$ $C_9—C_{10}$ $C_{10}—C_{11}$ $C_{12}—C_{13}$ $C_{13}—C_{14}$ $C_{15}—C_{16}$ $C_{16}—C_{17}$ $C_{18}—C_{19}$ $C_{19}—C_{20}$ $C_{21}—C_{22}$ $C_{22}—C_{23}$	3	4	84,957			1,410	1,415	1,533		0,866	0,520	
		$C_1—C_7$ $C_2—C_{10}$ $C_3—C_{13}$ $C_4—C_{16}$ $C_5—C_{19}$ $C_6—C_{22}$	4	6	80,328			1,430	1,430	1,400		0,733	0,440	
		$C_1—C_2$ $C_2—C_3$ $C_3—C_4$ $C_4—C_5$ $C_5—C_6$ $C_1—C_6$	4	8	82,644	3575,45		1,420	1,430	1,466		0,800	0,480	

Таблица 3 (*продолжение*)

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
9.	Овален	$C_2—C_3$ $C_4—C_5$ $C_6—C_7$ $C_{10}—C_9$ $C_{11}—C_{12}$ $C_{13}—C_{14}$	2	4	91,902			1,380	1,345 1,383	1,733		1,066	0,640	
		$C_3—C_{17}$ $C_4—C_{17}$ $C_5—C_{18}$ $C_6—C_{18}$ $C_7—C_{19}$ $C_9—C_{20}$ $C_{10}—C_{21}$ $C_{11}—C_{21}$ $C_{12}—C_{22}$ $C_{13}—C_{22}$ $C_{14}—C_{15}$ $C_2—C_{16}$	3	4	84,957			(1,425) (1,418) 1,410 (1,427)	1,433 1,403 1,441	1,533		0,866	0,520	
		$C_1—C_{16}$ $C_8—C_{19}$ $C_8—C_{20}$ $C_1—C_{15}$	3	5	86,115			1,405 (1,410)	1,404	1,566		0,900	0,540	
		$C_{16}—C_{25}$ $C_{15}—C_{24}$ $C_{17}—C_{26}$ $C_{18}—C_{27}$ $C_{21}—C_{30}$ $C_{20}—C_{29}$ $C_{19}—C_{28}$ $C_{22}—C_{23}$	4	6	80,328			(1,428) (1,422) 1,430	1,435 1,416	1,400		0,733	0,440	
		$C_{23}—C_{24}$ $C_{24}—C_{31}$ $C_{25}—C_{31}$ $C_{25}—C_{26}$ $C_{26}—C_{27}$ $C_{27}—C_{28}$ $C_{28}—C_{32}$ $C_{29}—C_{32}$ $C_{29}—C_{30}$	4	8	82,644	4664,90		(1,421) (1,424) 1,420 (1,425)	1,428 1,426 1,442	1,466		0,800	0,480	

Таблица 5 (продолжение)

1		2	3	4	5	6	7	9	8	11	10	14	12	13
10.	Трифенилметил	$C_2—C_3$, $C_3—C_4$, $C_9—C_{10}$, $C_{10}—C_{11}$, $C_{14}—C_{15}$, $C_{15}—C_{16}$	2	2	89,586				1,390		1,667		1,000	0,600
		$C_1—C_2$, $C_4—C_5$, $C_8—C_9$, $C_{11}—C_{12}$, $C_{13}—C_{14}$, $C_{16}—C_{17}$	2	3	90,744				1,385		1,700		1,033	0,620
		$C_1—C_6$, $C_5—C_6$, $C_7—C_8$, $C_7—C_{12}$, $C_{13}—C_{18}$, $C_{17}—C_{18}$	3	4	84,957				1,410		1,533		0,866	0,520
		$C_6—C_{19}$, $C_7—C_{19}$, $C_{18}—C_{19}$	4	6	80,328	3116,11			1,430		1,400		0,733	0,440

Примечание: цифры в скобках (графа 8) получены с учетом третьего члена.

был нами ранее рассмотрен в других работах [2, 7]. Учитывая эту специ фику для расчета длин связей С=С в цепочечных молекулах с сопряженны ми связями, необходимо вывести значение коэффициента Δl из данног типа молекул, например, бутадиена:

$$\underset{C=C}{1{,}35\,Å} \;\underset{\overline{\qquad\qquad}}{1.46\,Å}\; \underset{C=C}{1{,}35\,Å}$$

Тогда уравнение для определения длины связи С=С в цепочечных соеди нениях с сопряженными связями будет иметь вид:

$$l = 1{,}34 + 0{,}012n - 0{,}002n_1. \qquad (25$$

Расчет длины связей С—С в цепочечных соединениях с сопряженным связями требует несколько иного подхода. Прежде всего эта связь може рассматриваться как укороченная этановая связь С—С в результат образования более слабой π-связи за счет взаимодействия π-электроно соседних связей. Например, в молекуле бутадиена:

$$\underset{1}{H_2C} = \underset{2}{CH} - \underset{3}{CH} = \underset{4}{CH_2}$$

π-электроны атомов C_2 и C_3 одновременно взаимодействуют с двумя сосе дями, образуя соответствующие π-связи между ними. Связь С—С в соеди нениях с сопряженными связями может быть характеризована число «связующих» π-электронов и числом «разрыхляющих» π-электронов. Так в молекуле бутадиена связь C_2—C_3 имеет два «связующих» π-электрон (π-электроны атомов C_2 и C_3) и два «разрыхляющих» π-электрона (π-элект роны атомов C_1 и C_4). В молекуле дифенила

$$C_6H_5 - C_6H_5$$

связь C_1—C_2 имеет два «связующих» π-электрона и четыре «разрыхляющих электрона. Следует предположить, что с увеличением числа связующи электронов связь будет укорачиваться, а с ростом разрыхляющих электро нов удлиняться. Поэтому общее уравнение для длины связи С—С запишетс

$$l = l_0 - \Delta l n + \frac{\Delta l}{6} n_1. \qquad (26)$$

Таблица 4

Межатомные расстояния связей С ⋯ С

Углеводород	Тип связи	n	n_1	l расчет по ф-ле (27), Å	l опыт Å
$\underset{1}{HC} - \underset{2}{C} \equiv \underset{3}{C} - \underset{4}{CH}\ \underset{5}{CH_2}$	C_3—C_4	2	2	1,460	1,42
$\underset{1}{HC} \equiv \underset{2}{C} - \underset{3}{C} \equiv \underset{4}{HC}$	C_2—C_3	4	4	1,380	1,36
$C_6H_5\underset{1}{} - \underset{2}{C} \equiv \underset{3}{C} - \underset{4}{C} \equiv \underset{5}{C} - \underset{6}{C_6H_5}$	C_1—C_2 C_5—C_6	2	3	1,468	1,44
	C_3—C_4	4	4	1,380	1,39
$C_6H_5\underset{1}{} - \underset{2}{C} \equiv \underset{3}{C} - \underset{4}{C_6H_5}$	C_1—C_2 C_3—C_4	2	3	1,468	1,45
$C_6H_5 - \underset{1}{C} \equiv \underset{2}{C} - C_6H_5$	C_1—C_2	2	4	1,476	1,48

В этом уравнении $l_0 = 1{,}54$ Å (в этане), n и n_1 — число связующи и разрыхляющих π-электронов. Используя экспериментальные значени

ля длины связи $C_2 \dots C_3$ в молекуле бутадиена, по уравнению (26) можно рассчитать величину Δl. Тогда уравнение для определения длины связи $C \dots C$ будет иметь вид:

$$l = 1{,}54 - 0{,}048n + 0{,}008\,n_1. \qquad (27)$$

В том случае, когда $n = n_1$, уравнение (27) перепишется в следующем виде:

$$l = 1{,}54 - (0{,}048 - 0{,}008)\cdot n \qquad (28)$$

или

$$l = 1{,}54 - 0{,}04n. \qquad (29)$$

Уравнение (29), являющееся частным случаем уравнения (28), было эмпирически ранее установлено Г. В. Быковым [8].

Длины связей $C \dots C$, рассчитанные для некоторых соединений, приведены в табл. 4. Сопоставление рассчитанных величин с экспериментальными показывает, что уравнение (27) неплохо передает изменение длины связи C — C в цепочечных соединениях с сопряженными связями. Точность экспериментальных данных в большинстве случаев ±(0,02 — 0,04 Å).

Величина π-электронной плотности связи (Z_π)

Величины Z_π рассчитывались по формулам (см. [1]):

$$Z_\pi = \frac{L - l}{0{,}15}, \qquad (30)$$

$$Z_\pi = \frac{L - l}{0{,}25}. \qquad (31)$$

На основании общего уравнения для определения z_π можно также написать выражение:

$$Z_\pi = Z_{\pi,\,0} - \Delta Z_\pi n + \frac{\Delta Z_\pi}{6}\, n_1. \qquad (32)$$

Расчетное уравнение для Z_π будет иметь вид:

$$Z_\pi = 1{,}333 - 0{,}200n + 0{,}0333n_1. \qquad (33)$$

Уравнения (30) и (33), естественно, будут давать совпадающие значения. Величины z_π, полученные по указанным уравнениям, приведены в табл. 3. Данные табл. 3 показывают, что имеется параллелизм между характеристиками связи E, N, Z_π, l.

Расчетные значения Z_π для нафталина хорошо совпадают с данными других методов [9—11].

Энергии образованя ароматических углеводородов

Энергия образования углеводорода может быть представлена как сумма энергии связей. Следовательно, задача состоит в том, чтобы найти способ вычисления «энергий» отдельных связей. В ароматических соединениях любую связь $C \dots C$ можно рассматривать как деформированную связь C=C в этилене. Изменение энергии образования этой связи, также как изменение ее длины и двоесвязанности (при данном геометрическом расположении), определяется числом ближайших и последующих соседей. Таким образом уравнение для определения энергии связи в зависимости от числа ближайших и последующих соседей запишется (см. [1])

$$E = E_0 - \Delta E n + \frac{\Delta E}{6}\, n_1. \qquad (34)$$

Расчетное уравнение для определения энергии связи C⋯C будет иметь вид:

$$E = 101{,}16 - 6{,}945n + 1{,}158n_1. \quad (35)$$

В уравнении (35) n и n_1 — число ближайших и последующих соседей данной связи.

Очевидно, что связи, имеющие одинаковое число ближайших и последующих соседей, будут иметь одинаковую энергию, что служит критерием данного типа связи.

Таким образом все связи C=C группируются по типам. Каждый тип связи имеет определенное число ближайших и последующих соседей, что символически можно изобразить так: $[C\cdots C]^{n, n_1}$. Мы еще раз убеждаемся в том, что понятие о типах связей является логическим следствием рассматриваемой электронной модели химического строения молекул с сопряженными связями. Основы этой модели были нами сформулированы в 1951 г. [2]. Энергия образования молекулы, равная сумме энергии связей, будет равна

$$E = \sum E_{C\cdots C} + \sum E_{C-H} = \sum_i \left(E_0 - \Delta En + \frac{\Delta E}{6} n_1\right) + \sum_j E_{C-H}. \quad (36)$$

В уравнении (36) ΣE_{C-H} и $\Sigma E_{C\cdots C}$ — энергии образования связи C—H и связей C⋯C всех типов, встречающихся в данном соединении. Рассчитанные величины энергии связей и энергии образования соединений по уравнениям (35) и (36) приведены в табл. 3.

В подавляющем большинстве случаев имеется хорошее совпадение расчетных значений с экспериментальными данными. Все экспериментальные данные заимствованы из книги В. М. Татевского [12].

Нам кажется, что уравнение (34), позволяющее рассчитать энергию любого типа связи, в значительной мере расширяет возможности применения аддитивной схемы, предложенной В. М. Татевским, и дает ей некоторое обоснование.

Из всего сказанного ясно, что данный тип связи C⋯C, характеризуемый числом ближайших (n), последующих (n_1) и дальнейших (n_2) соседей, имеет одно постоянное значение $l, Z_{\sigma+\pi}, Z_\pi$ и E. В заключение затронем вопрос об изменении кинетической и потенциальной энергии π-электронов при переходе от обобществленного их распределения к парному изолированному распределению. Изменение кинетической энергии T можно объяснить, а точнее пояснить, основываясь на принципе неопределенности Гейзенберга и зависимости $T \sim \rho^{2/3}$ [1]. Если кинетическая энергия π-электрона изолированного атома C равна T_0, то с увеличением числа ближайших соседей она, по-видимому, будет падать. Дело в том, что величина пространства, в котором может взаимодействовать π-электрон, растет с увеличением числа ближайших соседей, что обусловливает уменьшение средней электронной плотности ρ в этой области, и поэтому уменьшается T. Далее можно считать, что с увеличением числа последующих соседей величина пространства, в котором взаимодействует π-электрон атома C_0, уменьшается благодаря тому, что его ближайшие соседи взаимодействуют не только с ним, но и с дальнейшими его соседями. Таким образом кинетическая энергия с ростом числа последующих соседей растет, а с увеличением дальнейших, по-видимому, снова падает.

Сказанное можно записать в виде знакопеременного ряда:

$$T = T_0 - \Delta Tn + \Delta T_1 n_1 - \Delta T_2 n_2. \quad (37)$$

Если учесть соотношение $\Delta T : \Delta T_1 : \Delta T_2 = 1 : \frac{1}{6} : \frac{1}{72}$, то

ыражение (37) примет вид:

$$T = T_0 - \Delta T n + \frac{\Delta T}{6} n_1 - \frac{\Delta T}{72} n_2, \qquad (38)$$

стает вопрос, как изменяются потенциальная и полная энергия π-электрона при изменении n, n_1 и n_2. Использование теоремы вириала в обычном представлении для решения этого вопроса не является достаточным (1). та задача ставилась не раз в литературе, но не получила своего решения. апример, в работе [13] также делается вывод, что энергия сопряжения основном определяется увеличением кинетической энергии при переходе мысленном) от равномерного распределения π-электронов к двухэлектронным связям. В работе [14] принимается, что изменение потенциальной нергии мало по сравнению с изменением кинетической энергии, так что м можно пренебречь, т. е. $U' - U \approx 0$. При сделанных допущениях изенение полной энергии π-электрона атома также будет описываться равнением:

$$H = H_0 - \Delta H n + \frac{\Delta H}{6} n_1 - \frac{\Delta H}{72} n_2 \,. \qquad (39)$$

Мы не считаем приведенные рассуждения достаточными для обоснования уравнений (38) и (39). Важно то, что мы имеем дело с закономерностью, характеризующейся знакопеременным рядом.

По-видимому, можно сказать, что с увеличением числа ближайших оседей потенциальная яма для π-электрона атома C_0 расширяется, а увеличением числа последующих соседей — сужается. Так как величина пространства, находящегося в распоряжении каждого валентного электрона, изменяется пропорционально числу соседей, то энергия π-электрона также будет линейно изменяться с изменением числа ближайших и последующих соседей. Аналогично этому ряд свойств S атомов и связей молекулы мы можем рассматривать как величины, линейно зависящие от числа ближайших и последующих соседей [1]. Нами [1] было получено уравнение, устанавливающее такую зависимость,

$$S = S_0 \mp \Delta S n \pm \frac{\Delta S}{6} n_1 \mp \frac{\Delta S}{72} n_2. \qquad (40)$$

Полученные закономерности, конечно, нуждаются в дальнейшем теоретическом обосновании.

Для соединений, содержащих гетероатомы, уравнение (40) запишется так (см. [1]):

$$S = S_0 \frac{Z_x}{Z_c} \pm \Delta S \left(n - m + \frac{Z_x}{Z_c} m\right) \mp \frac{\Delta S}{6} \left(n_1 - m_1 + \frac{Z_x}{Z_c} m_1\right) \pm$$

$$\pm \frac{\Delta S}{72} \left(n_2 - m_2 + \frac{Z_x}{Z_c} m_2\right). \qquad (41)$$

По-видимому, уравнения (30) и (41) могут быть также применены к молекулам с сопряженными связями, у которых атомы не лежат в одной плоскости, но при этом следует учесть угловую зависимость взаимодействия π-электронов.

Индекс свободной валентности на атомах углеводородной цепи соединения ряда метана может быть вычислен по уравнению:

$$F_\sigma = F_0 - \Delta F \left(n - m - m \frac{Z_x}{Z_c}\right) + \frac{\Delta F}{12} \left(n_1 - m_1 + m_1 \frac{Z_x}{Z_c}\right) -$$

$$- \frac{1}{12 \cdot 36} \left(n_2 - m_2 + m_2 \frac{Z_x}{Z_c}\right).$$

Выводы

Величины ненасыщенности F, двоесвязанности N, межатомные ра стояния l, энергии связей и энергии образования молекул и другие, ра считанные по уравнениям (40) и (41), хорошо согласуются с экспериме тальными значениями, а также с данными, полученными по методу мол кулярных орбит.

Полученные уравнения естественным образом отражают особеннос химического строения молекул и позволяют легко определить характ ристики любых сложных соединений с сопряженными связями.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила 30. I. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Шигорин, Ж. физ. химии, 30, 2753, 1956.
2. Д. Н. Шигорин, Ж. физ. химии, 25, 737, 1951.
3. B. Pullman et M. A. Pullman, Les théories électroniques de la chim organique, Masson, 1952.
4. Л. Полинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
5. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 2, 15 1946.
6. Д. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН ССС 1955.
7. Д. Н. Шигорин, Ж. физ. химии, 29, 1033, 1955.
8. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 2, 367, 1952.
9. C. W. Scherr, J. Chem. Phys., 21, 1582, 1953.
10. J. R. Platt, J. Chem. Phys., 21, 1597, 1953.
11. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 28, 110, 1954.
12. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности их физико-химических свойствах, Из-во МГУ, 1953.
13. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 28, 1107, 1954.
14. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 26, 1053, 1952.

AN ELECTRONIC MODEL OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF MOLECULES. II

***D. N. Shigorin** (Moscow)*

Summary

In the present work it has been shown that an electronic model of the chemical stru ture of molecules based on the principles of quantum chemistry and the Butlerov stru ture theory may be developed that quite naturally reflects the properties of conjugat compounds. Issuing from these principles it has been shown that the atomic bonds of co jugate compounds may be determined by the equations:

$$S = S_0 \pm \Delta S n \mp \frac{\Delta S}{6} n_1 \pm \frac{\Delta S}{72} n_2,$$

and with the participation of a hetero atom:

$$S = S_0 \frac{Z_x}{Z_c} \pm \Delta S \left(n - m + m\frac{Z_x}{Z_c}\right) \mp \frac{\Delta S}{6}\left(n_i - m_i + m_i\frac{Z_x}{Z_c}\right) \pm \frac{\Delta S}{72}\left(n_2 - m_2 + m_2\frac{Z_x}{Z_c}\right).$$

These equations show that the properties of the atomic bonds in a molecule are dete mined by the number and character of the nearest (n), the following (n_1) and the more r mote (n_2) neighbors. The degree of unsaturation, of double bond order, the interatomic di tances, the bond energies, the energies of formation of the molecules and the β integral etc. calculated according to these equations are in satisfactory agreement with the e perimental values, as well as with data obtained by the molecular orbital method.

The equations mirror naturally the specificities of the molecular structure and easil permit one to determine the properties of any complex compounds with conjugate bond

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

О ПРИБЛИЖЕННОМ РАСЧЕТЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ

М. Х. Карапетьянц

Одному из методов сравнительного расчета свойств веществ в общем случае соответствует соотношение

$$\psi(G_N) = A\psi(G_M) + B, \quad (1)$$

в котором в функциональных шкалах сравниваются значения свойства G веществ M и N при равных значениях переменного параметра или, например, в случае фазовых превращений, другого свойства Π. Это соотношение справедливо, если в рассматриваемом интервале значений Π не происходит фазовых превращений. Наряду с (1) можно пользоваться его инверсией — зависимостью

$$\psi_1(\Pi_N) = A\psi_1(\Pi_M) + B, \quad (2)$$

где значения Π_M и Π_N параметра (свойства) Π сопоставляются при равных значениях G. Вид ψ и ψ_1 определяется характером связи G с Π, т. е. видом функции

$$f(G, \Pi) = 0. \quad (3)$$

Метод сравнительного расчета, которому отвечают уравнения (1) и (2), был рассмотрен ранее для однокомпонентных двухфазных систем [1], а один из его частных примеров применен для расчета теплот испарения [2]. В настоящей статье использование этого метода показано на примере температурной зависимости теплоемкости.

1. Для $G = C_P$ (или C_V) и $\Pi = T$ соотношения (1) и (2) примут соответственно вид

$$\psi(C_P)_N \approx A\psi(C_P)_M + B \quad (4)$$

и

$$\psi_1(T_N) \approx A\psi_1(T_M) + B; \quad (5)$$

в последнем в широком интервале значений C_P можно считать $\psi(T) = T$ т. е. пользоваться приближенным уравнением

$$T_N = AT_M + B. \quad (6)$$

Аналогичная замена в (4) в общем случае невозможна, т. е. совокупность точек, в каждой из которых $T_M = T_N$, в общем случае не удовлетворяет зависимости

$$(C_P)_N = A(C_P)_M + B; \quad (7)$$

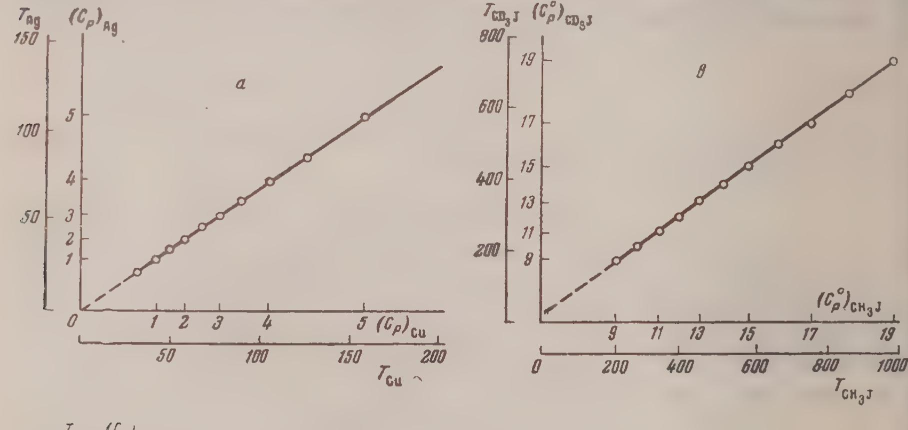
это непосредственно следует из характера изменения C_P с T; лишь в сравнительно узком интервале температур, а также в некоторых частных случаях (см., например, ниже) переход от (6) к (7) не приведет к большой потере точности.

Другими словами, уравнение (4) тождественно (6), т. е. значения A и B в (4) и (6) совпадают. Соответствие обоих уравнений одной прямой и вместе с тем их надежность на единичных примерах показаны на рис. 1 (ссылки на экспериментальные данные, приведенные на рисунках здесь и далее, приведены в подрисуночной подписи; ради экономии места указания на

оригинальные исследования, вошедшие в [3] и [5], заменены ссылками на эти сводки). Для ряда свойств и веществ можно принять $B=0$* и, в частности, вместо (6) воспользоваться приближенной зависимостью

$$T_N = AT_M. \qquad (8)$$

Для некоторых свойств, например для теплоемкости твердых и газообразных веществ, возможность применения (6) была рассмотрена на



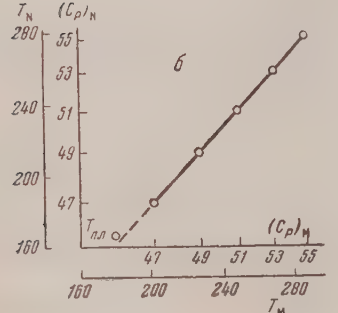


Рис. 1. Взаимосвязь между температурной зависимостью изобарной теплоемкости (*кал/град г-атом*): *а* — Cu и Ag в кристаллическом состоянии [3]; *б* — 2,4,4-триметил-1-пентена (M) и 2,2,4-триметил-2-пентена (N) в жидком состоянии [4]; *в* — CH_3J и CD_3J в газообразном состоянии [5]

отдельных примерах Перри и Смитом [8]. Они отмечали, что для теплоемкости уравнение (6) не имеет рациональной основы, и поэтому рекомендовали пользоваться им только в тех случаях, когда можно удовлетвориться приближенными значениями C_p. Этот вывод обусловлен, вероятно, тем, что Перри и Смит исходили из правила Дюринга, положив в основу своей работы идею эмпирического распространения теоретически обоснованной закономерности с одного свойства на некоторые другие.

Эрдеш и Черны [9] показали справедливость выведенного ими из термодинамического подобия сходных соединений соотношения (8) для C_p^0, $(H^0 - H_0^0)/T$, S^0 и $(Z^0 - H_0^0)/T$ при условии, что вещества находятся в состоянии идеального газа. Они указывают, что наиболее точные результаты (погрешность меньше 4,5%) получаются для молекул, отличающихся лишь центральными атомами, при условии, что последние принадлежат к одной группе периодической системы (например, для газообразных CCl_4 и $SiCl_4$): максимально возможное отклонение от идеального подобия оценивается ими средней ошибкой 8%.

Анализ данных по теплоемкости газов C_p^0 в их стандартном состоянии свидетельствует о том, что переход от (8) к (6) в ряде случаев позволяет несколько повысить точность результатов и охватить линейной зависимостью бо́льшее число веществ; уточнение будет тем значительнее, чем

* Некоторые соотношения типа $G_N = AG_M$ были рассмотрены в [1] (см. также [6] и [7]).

дальше друг от друга по периодической системе расположены атомы, которыми отличаются сравниваемые молекулы.

Эту возможность уточнения можно было бы проиллюстрировать зависимостью T_{SiF_4} и T_{GeF_4} от T_{CF_4} (при $(C_p^0)_{SiF_4} = (C_p^0)_{CF_4}$ и соответственно $(C_p^0)_{GeF_4} = (C_p^0)_{CF_4}$). Нанеся эти данные на график, мы убедились бы, что постоянная B в уравнении (6) не равна нулю (см. также рис. 1, *в*); ее значение по абсолютной величине больше для GeF_4, чем для SiF_4. Кроме того, из графика было бы видно, что прямые $T_{SiF_4} = f(T_{CF_4})$ и $T_{GeF_4} = f(T_{CF_4})$ при своем продолжении (за начало координат) пересекаются практически в одной точке, в чем проявляется принадлежность всех трех веществ к группе родственных соединений (см. также [1], [10] и [11]).

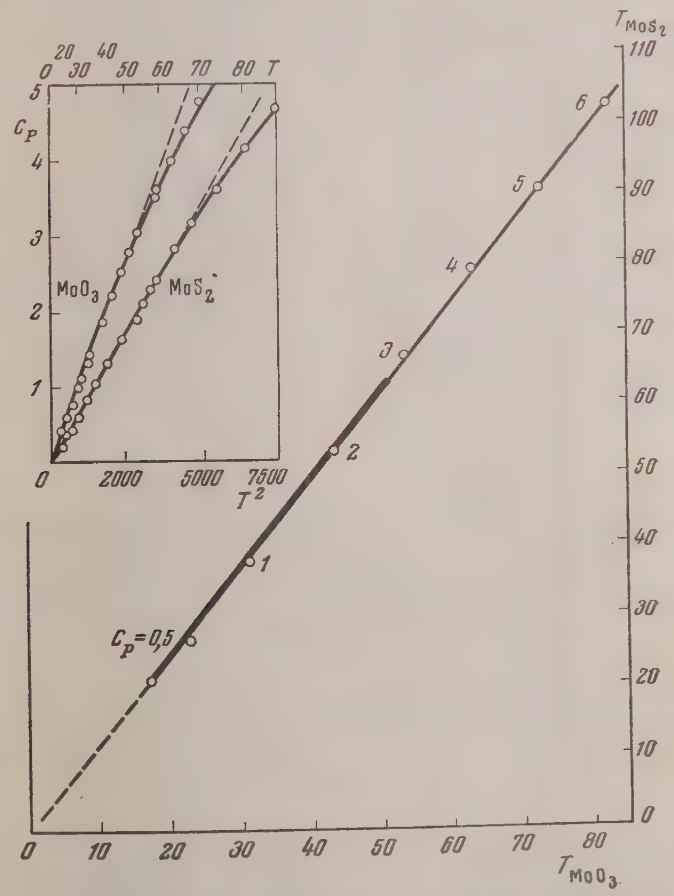


Рис. 2. Взаимосвязь между температурной зависимостью изобарных теплоемкостей (*кал/град моль*) MoO_3 и MoS_2 [13]

Закономерное изменение наклона $T_N - T_M$-прямых представляет и практический интерес. Так, в рассмотренном примере оно позволяет оценить зависимость C_p^0 от T для SnF_4, располагая для этого вещества значением C_p^0 лишь при одной температуре. Если же привлечь еще один из других методов сравнительного расчета, то приближенную оценку $(C_p^0)_{SnF_4}$ можно осуществить без каких-либо экспериментальных данных по теплоемкости.

Уравнения (6) и, в частности (8), являются более удобными, чем (4). Если учесть, что эти уравнения применимы не только для теплоемкости, то следует рекомендовать возможно широкое их использование.

Сравнительный метод расчета теплоемкости рассмотрим на пример температурной зависимости теплоемкости твердых веществ при низких температурах. Удобство применения уравнения (6) и (8) для расчета теплоемкости — в соизмеримости значений T_N и T_M, так как уменьшение теплоемкости связано с уменьшением температуры; введение же в расчет атомных теплоемкостей позволяет сравнивать вещества, имеющие резко отличающиеся молекулярные веса. Допустим, что теплоемкость сопоставляемых веществ при очень низких температурах описывается предельным уравнением Дебая; тогда при условии, что $(C_V)_N = (C_V)_M$, получим

$$\frac{T_N}{T_M} = \frac{\theta_N}{\theta_M}, \tag{9}$$

т. е. (8). Аналогичный вывод действителен и в отношении цепных и слоистых структур, для которых справедливы предельные уравнения

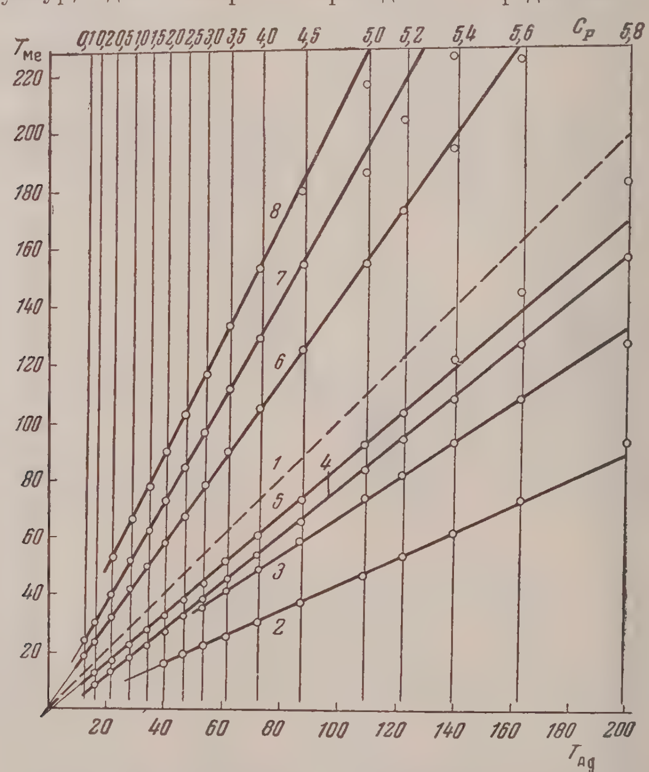


Рис. 3. Взаимосвязь между температурной зависимостью изобарной теплоемкости (*кал/град г-атом*): *1* — Ag [3]; *2* — Pb [3]; *3* — Th [16]; *4* — Cd [17]; *5* — Au [18]; *6* — Cu [3]; *7* — Al [3]; *8* — Cr [3]

В. В. Тарасова [12]. Следовательно, в тех случаях, когда температурная зависимость теплоемкости двух веществ описывается законом вида $C_V = a_n (T / \theta_n)^n$, где $n = 1, 2$ или 3, в соотношении (8)

$$A = \frac{\theta_N}{\theta_M}. \tag{10}$$

Уравнение (10), а поэтому и (8), действительно и при температурах более высоких, чем те, при которых справедлив соответствующий предельный закон, а тем самым и соотношение (9), так как характеристические температуры θ, а поэтому и их отношение, в случаях идеальных структур не зависят от температуры.

Сходство сравниваемых веществ позволяет вводить в расчеты вместо зохорной изобарную теплоемкость, т. е. непосредственно измеряемую еличину. Это не только упрощает вычисления, но, как показывают асчеты, и мало отражается на их точности, тем более что при пересчете $_P$ на C_V за недостатком соответствующих данных редко удается воспользоваться термодинамическими соотношениями.

Справедливость (6) в значительном интервале температур показана на ис. 2 на примере теплоемкости MoO_3 и MoS_2. Примерно до 60° K для MoO_3 и до 65° K для MoS_2 действительно уравнение В. В. Тарасова $C_V = aT$

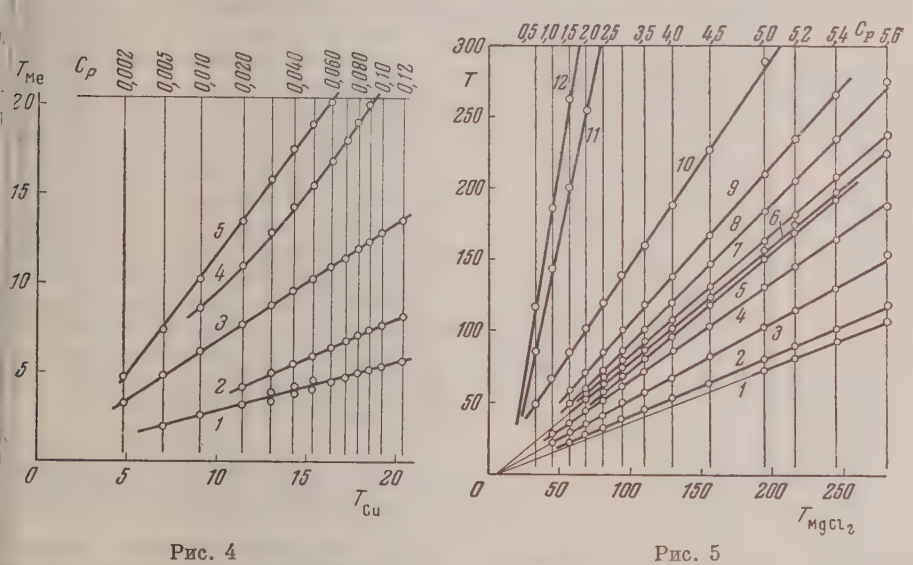


Рис. 4 **Рис. 5**

Рис. 4. Взаимосвязь между температурной зависимостью теплоемкости (*кал/град г-атом*) Cu [3] и Pb: *1* — [20]; *2* — La [21]; *3* — Ag [3]; *4* — Na [3]; *5* — Al [3]

Рис. 5. Взаимосвязь между температурной зависимостью изобарной теплоемкости (*кал/град г-атом*), $MgCl_2$ [3]; *1* — Bi [3]; *2* — CdJ_2 [23]; *3* — Sb [24]; *4* — Ga [25]; *5* — SnS [26]; *6* — As [3]; *7* — $MnCl_2$ [3]; *8* — $FeCl_3$ [27]; *9* — SnS_2 [26]; *10* — MoS_2 [13]; *11* — BN [28]; *12* — C (графит) [3,29]

(см. верхний левый угол рис. 2, в котором воспроизведен график из оригинального исследования [13]). Соотношение же (8) в виде приближенного уравнения

$$T_{MoS_2} = 1{,}23 T_{MoO_3} \qquad (11)$$

воспроизводит эту зависимость в значительно более широком интервале температур (см. рис. 2, на котором участок прямой, соответствующий предельному уравнению, выделен жирной линией *). Возможность применения (8), обусловленная сходством структуры MoO_3 (ромбическая слоистая решетка) и MoS_2 (гексагональная слоистая решетка), видна и из графика C_P - f (T^2): значение C_P, начиная с которого точки сходят с C_P — T^2-прямых, для MoO_3 и MoS_2 примерно одинаково, как одинаковы характер и величина отклонения экспериментальных данных от этих прямых при высоких температурах.

Применение рассматриваемого метода расчета на примерах веществ, имеющих различные структуры, показано на рис. 3—7.

На рис. 3 приведены данные для металлов. Те из них, которые имеют

* Данные по зависимости C_P от T для MoO_3 найдены в трех работах [13, 14, 15]; мы избрали [13], так как полагали, что наиболее целесообразным является сравнение значений свойства двух веществ, почерпнутых из одного и того же исследования.

кубическую гранцентрированную решетку, образуют пучок прямых практически сходящихся в начале координат. Для кадмия, структур которого несколько отлична от структуры серебра, точки также ложатс на прямую, но последняя соответствует уравнению (6), а не (8). Нанеся например, данные для ртути [19], мы убедились бы в том, что ее решетк значительно отличается от решетки серебра, так как точки для Hg ле жатся на кривую линию.

Металлы представляют и тот интерес, что для них зависимость C от T измерена вплоть до абсолютного нуля. Из рис. 4, свидетельствую щего о распространимости уравнения (6) на очень низкие температуры следует, в частности, что линия дл Ag является продолжением прямой изображенной на рис. 1, *а*. Следова тельно, уравнение $T_{Ag} = AT_{Cu}$ (8 справедливо вплоть до абсолютног нуля, причем $A = 0{,}675$, что близк к значению 0,655, равному по наибо лее точным значениям θ [22] отноше нию θ_{Ag} (225,3±0,2) к θ_{Cu} (343,9± ±0,5). Если для сходных вещест (Ag — Cu, Pb — Cu) действительн уравнение (8), то для менее сходных ве ществ (La — Cu) справедливо уравне ние (6), а для несходных (Na — Cu линейная зависимость нарушается.

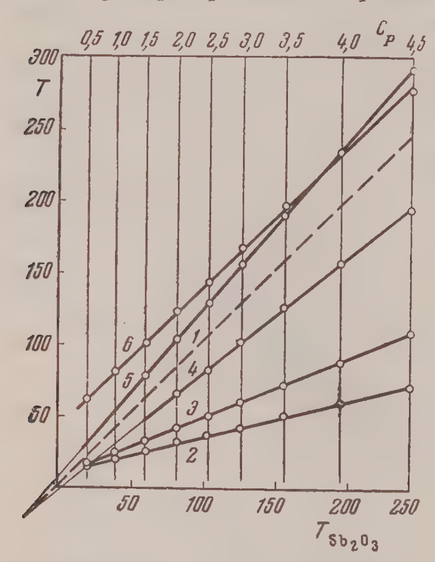


Рис. 6. Взаимосвязь между температурной зависимостью изобарной теплоемкости (*кал/град г-атом*): *1* — Sb_2O_3 [3]; *2* — Te [2, 31]; *3* — Se [2, 32]; *4* — Bi_2O_3 [3]; *5* — As_2O_3 [3]; *6* — Cr_3C_2 [33]

На рис. 5 представлены слоисты структуры. Во избежание загромож дения на рисунке опущены данны для SnO [3], $CrCl_3$ [3] и $NiCl_2$ [28] Анализ экспериментального матери ала показывает, что температурная зависимость теплоемкости $Mg(OH)_2$ [3], $KAl(SO_4)_2$ [3] и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс) [3] лишь приближен но соответствует функциональной шкале $MgCl_2$, а для $FeBr_2$ [3], FeJ_2 [3], K_2SO_4 [3], $NaHCO_3$ [3], $(NH_4)_2SO_4$ [3] и UO_2F_2 [3] приводит к мало удовлетворительным результатам. Значения C_P галлия при высоких температурах, найденные в [30], дают худшие результаты при сравнении с $MgCl_2$, чем найденные в [25], что, по-видимому, связано с меньшей точностью первых (см. также [3]). И здесь, как и на рис. 3, прямые для родственных веществ (As, Sb, Bi) пересекаются в одной точке; последняя немного не совпадает с началом координат, что, по-видимому, является результатом некоторого структурного отличия As, Sb и Bi от $MgCl_2$. Прямые для C (графит) и BN расположены особняком; интересно также отметить, что эти линии при своем продолжении пересекаются при $T = 0$ с прямой для SnS, направление которой несколько отличается от остальных.

Применимость (6) для некоторых веществ, имеющих цепную решетку, показана на рис. 6. Шкала при малых значениях C_P является равномерной, что непосредственно свидетельствует о линейной зависимости C_P от T и тем самым о переходе (4) в (7). Для окислов элементов подгруппы азота (As_2O_3, Sb_2O_3, Bi_2O_3) прямые сходятся практически в одной точке. Для элементов подгруппы кислорода, имеющих цепную решетку, несколько отличную от решетки Sb_2O_3, прямые располагаются в стороне. Если на рис. 6 мы бы нанесли и данные для серы, то убедились бы, что различие в структуре Se и Te и их аналога сказалось бы в том, что точки для серы образовали бы кривую линию.

На рис. 7,*а* в форме, соответствующей уравнению (6), представлена теплоемкость алмаза, кремния, германия и серого олова. Все эти вещества не только входят в одну подгруппу периодической системы, но и имеют одинаковую структуру (кубическая алмазная решетка). Сходство C, Si, Ge и α-Sn в отношении рассматриваемой зависимости проявляется в том, что в функциональной шкале, отвечающей температурной зависимости теплоемкости одного из них (Si), точки в сравнительно широком

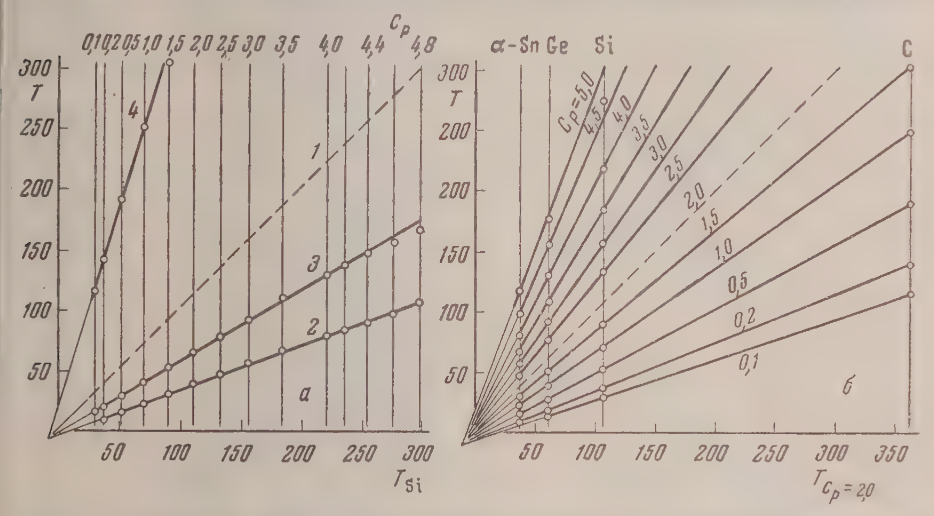


Рис. 7. Взаимосвязь между температурной зависимостью изобарной теплоемкости (*кал/град г-атом*): *1* — Si [3, 34, 35]; *2* — α-Sn [3, 36]; *3* — Ge [36]; *4* — С (алмаз) [3]

температурном интервале образуют ряд прямых, пересекающихся примерно в одной точке *. Эта группа веществ помимо сходства свойств и структуры, своей многочисленности и точности данных по теплоемкости представляет и тот дополнительный интерес, что первый член ряда, который обычно выпадает из закономерностей для остальных, в данном случае практически не отличается от остальных. Это объясняется тем, что по структуре, т. е. по фактору, которым прежде всего определяется C_p — T — зависимость кристаллических веществ, алмаз не является исключением в ряду C — Sn. Иное дело свинец: нанеся на рис. 7,*а* точки для Pb [3, 21], можно было бы обнаружить, что прямая для него при своем продолжении не попадает в точку пересечения остальных прямых, да и опытные данные, особенно в области высоких температур, отклоняются от прямой. Это обусловлено в первую очередь тем, что свинец в отличие от остальных элементов подгруппы углерода имеет кубическую гранецентрированную решетку. (Те же соображения действительны и для β-Sn [3, 38], имеющего тетрагональную решетку, являющуюся деформированной алмазной.) Переход же к стандартному веществу, сходному по структуре со свинцом (например, к Ag; см. рис. 2), практически устраняет оба эти несоответствия. Рис. 7,*б* является вертикальным разрезом рис. 7,*а*. Он представляет частный пример другого метода сравнительного расчета (см., например, [38]), которому в данном случае соответствует зависимость

$$T_{C_p} \approx AT_{C'_p} + B. \qquad (12)$$

Здесь температуры ряда сходных веществ, при которых они имеют какое-либо значение теплоемкости, сравниваются с их температурой

* Данные для Ge, найденные в работе Кристеску и Симона [37], отличаются от найденных в [36] на десятки процентов; они не удовлетворяют уравнению [6].

при данном значении теплоемкости C'_P (на рис. 7,*б* — при $C'_P = 2{,}0$ *кал/град·г-атом*).

То, что в ряду C — Sn алмаз не составляет исключения, видно и из рис. 7,*б*: точки для него располагаются не на кривой или наклонной прямой (см., например, [11]), а на вертикали.

Из рис. 3—7, охватывающих экспериментальный материал по теплоемкости значительного числа веществ, видно, что так же, как и в случае газов, переход от (8) к (6) повышает точность результатов вычисления и охватывает бо́льший опытный материал.

Причиной того, что уравнение (8) даже для близких по структуре веществ не всегда дает удовлетворительные результаты, заключается в том, что значения θ_n ($n = 1, 2, 3$) для любых реальных веществ всегда в какой-то степени меняются с температурой, т. е. предельные законы не являются точными. Это обусловлено тем, что структура любого вещества отклоняется от модели, соответствующей теории одно-, двух- или трехмерного континуума, точнее в различной степени отклоняется от этих моделей. Однако для сходных веществ ход изменения θ_n с T подобен или почти подобен; в первом случае будет справедливо (8), а во втором — достаточно удовлетворительные результаты дает учет зависимости T_N/T_M от T в форме уравнения (6).

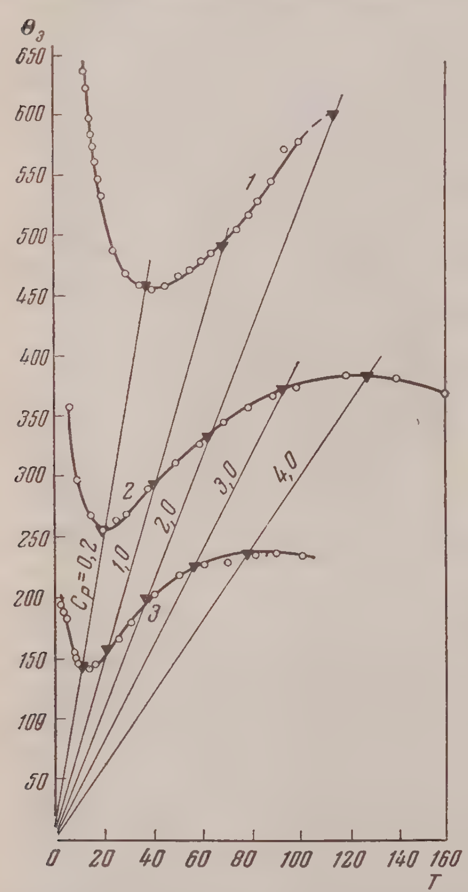


Рис. 8. Зависимость характеристической температуры Дебая θ_3 от температуры для: *1* — Si [35]; *2* — Ge [36] и *3* — Sn [36, 39]

Параллелизм в ходе θ_n—T-кривых для изоструктурных веществ виден из рис. 8: линии, отвечающие одинаковым значениям C_P, пересекают θ_3 — T-кривые в точках (они изображены залитым контуром), соответствующих одинаковым участкам кривых. Так, линия $C_P = 0{,}2$ *кал/град·г-атом*, является геометрическим местом минимумов на θ_3 — T-кривых. Более того, линии $C_P = \text{const}$ образуют систему прямых, практически пересекающихся в одной точке. Из рис. 8 видно также, что уравнение (7) в общем случае должно давать менее точные результаты, чем (6): изотермы в отличие от линий $C_P = \text{const}$ проходят через точки, лежащие на различных участках θ_3 — T-кривых. Так, вертикаль $T = 20°$ K пересекает кривую для Sn в восходящей ее части, кривую для Ge — в точке минимума и кривую для Si — в нисходящей ее части.

3. Подобно тому как сравнение сходных веществ, имеющих «трехмерную» решетку, приводит к удовлетворительным результатам, несмотря на то, что каждое из них отклоняется от теории Дебая, так и сопоставление двух сходных веществ, имеющих слоистую (цепную) решетку, приводит к удовлетворительным результатам, хотя каждое из веществ в той или иной мере отклоняется от модели невзаимодействующих слоев или

евзаимодействующих цепей. Малые отклонения от этих моделей практически не отражаются на результатах расчета по (8). Если же они велики, о сопоставлять следует те вещества, в которых интенсивность взаимодействия слоев (цепей) примерно одинакова. Если вещества сходны, то в последнем случае даже уравнение (8) может дать удовлетворительные езультаты: хотя характеристические температуры θ_1 (или θ_2) и θ_3 становятся оизмеримыми, однако можно считать, что левая часть уравнения (9) будет римерно постоянной, поскольку для веществ M и N с одинаковой степенью

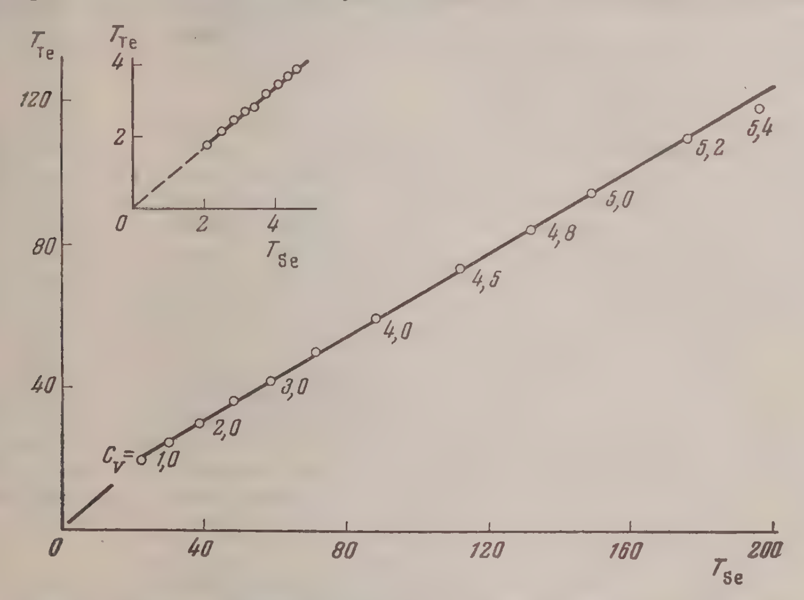


Рис. 9. Взаимосвязь между изохорными теплоемкостями (*кал/град г-атом*) Se [3, 32, 43] и Te [3, 31, 43]

взаимодействия можно допустить, что величина $A=\psi(\theta'_N, \theta''_N)/\psi(\theta'_M, \theta''_M)$ в первом приближении не зависит от температуры. Применение же уравнения (8) в данном случае позволяет оценить температурную зависимость теплоемкости изучаемого вещества, располагая для него значением теплоемкости лишь при одной температуре.

Другим источником возможного отклонения от (8) служит различное влияние температуры на характер взаимодействия между частицами вещества. Это выражается в том, что если, например, для данного вещества зависимость C_V от T при умеренных температурах описывается соотношением, которое при низких температурах соответствует T^2-закону, то при дальнейшем понижении температуры не исключено столь сильное увеличение влияния взаимодействия слоев, что потребуется комбинация T^2- и T^3- законов, т. е. обращение к уравнению В. В. Тарасова для гетеродинамических структур [42]. В непосредственной же близости к абсолютному нулю температурная зависимость теплоемкости, как правило, описывается T^3-законом, так как указанное взаимодействие становится столь значительным, что вещество превращается в трехмерный континуум. Однако и этот факт, а поэтому и обе причины отклонения от подобия, не приводит к значительным ошибкам при сопоставлении сходных веществ, т. е. не противоречит существенным образом уравнениям (6) и (8). При этом если при низких температурах справедлив закон Дебая, то переход к весьма низким температурам не изменит хода $T_N - T_M$ - прямой, т. е. участок прямой, непосредственно примыкающий к началу координат, будет продолжением ее высокотемпературной части (то же будет наблюдаться и при примерно одинаковом отклонении от закона

Дебая; см., например, рис. 2, линии для Ag и Cu). Если же для сравниваемых веществ теория Дебая не применима, то «высоко-» и «низкотемпературные» участки прямых должны располагаться под различными углами, так как в соответствии с уравнением (10) переход от T^n — ($n \neq 3$) к T^3- закону соответствует изменению значения A. Это показано на примере Te и Se [43] на рис. 9. В подобных случаях независимо от степени сходства сопоставляемых веществ можно говорить о существовании области температур, в которой на графике $T_N = \varphi$ (T_M) будет криволинейный участок. Что касается участка, непосредственно примыкающего к $T = 0$ и описываемого уравнением (6), то константа последнего тем значительнее будет отклоняться от единицы, чем сильнее будут различаться сопоставляемые вещества.

4. Значительные отклонения от (6) и (8) в области низких температур наблюдаются, как правило, при сопоставлении веществ, не сходных или недостаточно сходных по структуре. Для родственных же веществ отклонения от прямых обычно лежат в области высоких температур. Поэтому даже когда ошибки велики, они, будучи пересчитаны на погрешности в теплоемкости, составляют обычно небольшую величину. Так, для Au даже при $C_P = 5{,}8$ *кал/град·г-атом*, когда неточность в T составляет 15° (см. рис. 3), погрешность в C_P равна примерно 0,07, т. е. составляет всего 1,3%.

При оценке точности следует иметь в виду и неточность значений C_P. Так, к веществам, перечисленным выше, для которых причиной отклонений от (8) служит в основном погрешность опытных данных, можно было бы присоединить, вероятно, $FeBr_2$ [3] и FeJ_2 [3]. Надо учесть и возможную неоднофазность и неоднокомпонентность исследуемых препаратов, а также (см., например, [44]) влияние на теплоемкость степени дисперсности образца. Следует помнить и о влиянии метода приготовления вещества (например, условий кристаллизации) на тип кристалла, а потому и на характер изменения C_P с T.

Возможности применения описанного метода расчета теплоемкости расширяются, если располагать точными данными по температурной зависимости теплоемкости набора различных стандартных веществ, отличающихся друг от друга структурой. Тогда можно не только определять температурную зависимость теплоемкости при низких температурах, располагая минимумом опытных данных для изучаемого вещества, но судить и о его структуре. Очевидно также, что применение приближенного уравнения (8) не связано с тем, насколько правильно та или иная теория теплоемкости воспроизводит опытные данные; условием справедливости (8) служит лишь изоструктурность сопоставляемых веществ. Однако правильность теоретических построений можно проверить по дискретности расположения точек на соответствующих прямых (например, на T_N — T_M-прямой при заданных значениях C_P).

Выводы

Один из методов сравнительного расчета различных свойств рассмотрен на примере температурной зависимости теплоемкости чистых веществ в кристаллическом состоянии.

Химико-технологический институт
им. Д. М. Менделеева
Москва

Поступила
30.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 32, 306, 1958.
2. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 32, 554, 1958.
3. K. K. Kelley, Contributions to the data on theoretical metallurgy. XI. Entropies of inorganic substances. Revision, 1948, of data and methods of calculation. U. S. Bur. Mines, Bull. 477, Washington, 1950.
4. G. S. Parks, S. S. Todd a. C. H. Shomate, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2505, 1936.

5. H. Zeise, Thermodynamik. B. III/1, Lpz., 1954.
6. M. X. Карапетьянц, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 22, 103, 1956.
7. M. X. Карапетьянц, Тр. Моск. хим.-технол, ин-та им. Д. И. Менделеева, 23, т. 3, 1956.
8. J. H. Perry a. E. R. Smith, Industr. and Engng. Chem., Ind. Ed., 25, 195, 1933.
9. E. Erdös u. Č. Černy, Collect. Czechosl. Chem. Communic., 19, 189, 1954.
10. M. X. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 29, 1328, 1955.
11. M. X. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 30, 1104, 1956.
12. B. B. Тарасов, Докл. АН СССР, 46, 117, 1945.
13. D. F. Smith, D. Brown, A. S. Dworkin, D. J. Sasmor a. E. R. Van Artsdalen, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1533, 1956.
14. H. Seltz, F. J. Dunkerley a. B. J. de Witt, J. Amer. Chem. Soc., 65, 600, 1943.
15. L. A. Cosgrove a. P. E. Snyder, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1227, 1953.
16. M. Griffel a. R. E. Skochodopole, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5250, 1953.
17. R. S. Craig, C. A. Krier, L. W. Coffer, E. A. Bates a. W. E. Wallace, J. Amer. Chem. Soc., 76, 239, 1954.
18. T. H. Geballe a. W. F. Giauque, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2368, 1952.
19. R. H. Busey a. W. F. Gianque, J. Amer. Chem. Soc., 75, 806, 1953.
20. M. Horowitz, A. A. Silvidi, S. F. Malaker a. J. G. Daunt, Phys. Rev., 88, 1182, 1952.
21. D. H. Parkinson a. F. E. Simon, Proc. Roy. Soc. (L), 207, 137, 1951.
22. W. S. Corak, Phys. Rev., 98, 1699, 1955.
23. A. 3. Dworkin, D. J. Sasmer, a. E. R. Van Artsdalen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1304, 1955.
24. W. DeSorbo, Acta metallurgica, 1, 503, 1953.
25. G. B. Adams, H. L. Johnston a. E. C. Kerr, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4784, 1952.
26. E. G. King a. S. S. Todd, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3023, 1953.
26a. A. S. Dworkin, D. J. Sasmor a. E. R. Van Artsdalen, J. Chem. Phys., 22, 837, 1954.
27. S. S. Todd a. J. P. Coughlin, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4184, 1951.
28. R. H. Bussey a. W. F. Gianque, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4443, 1952.
29. R. W. Gurney, Phys., Rev., 88, 465, 1952.
30. K. Clusius u. P. Harteck, Z. phys. Chem., 134, 243, 1928.
31. W. DeSorbo, J. Chem. Phys., 21, 764, 1953.
32. W. DeSorbo, J. Chem. Phys., 21, 1146, 1953.
33. W. DeSorbo, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1825, 1953.
34. W. DeSorbo, J. Chem. Phys., 21, 876, 1953.
35. N. Pearlman a. P. H. Keesom, Phys. Rev., 88, 398, 1952.
36. R. W. Hill a. D. H. Parkinson, Philos. Mag., 43, 309, 1952.
37. S. Cristescu u. F. Simon, Z. phys. Chem., 25B, 273, 1954.
38. E. R. Lippincott a. M. C. Tobin, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4141, 1953.
39. W. S. Corek, a. C. B. Satterthwaire, Phys. Rev., 102, 662, 1956.
40. M. X. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 29, 938, 1955.
41. M. X. Карапетьянц, Химия и технол. топлива, № 9, 22, 1956.
42. B. B. Тарасов, Докл. АН СССР, 58, 577, 1947.
43. T. Fukuroi a. V. Moto, Sci. Repts Res. Inst. Tôhoku Univ, A8, 213, 1956.
44. G. Jura a. K. S. Pitzer, J. Amer. Chem. Soc., 74, 6030, 1952.

ON THE APPROXIMATE CALCULATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE HEAT CAPACITY

M. Kh. Karapetyants (Moscow)

Summary

One of the previously descrided methods of the comparative calculation of propertives (see, for example, M. Kh. Karepetyants, Zh. Fiz. Khim. 32, 306, 554, 1958) has been applied to the case to which correspond the linear expressions:

$$\psi (C_N) \approx A\psi (C_M) + B \quad (1)$$

$$T_N \approx A\, T_M\, B \quad (2)$$

In Equation (1) the values for the heat capacities C of the substance M or N are comparable provided $T_M = T_N$; in Equation (2) which is the inverse of (1) the temperatures of the substances are compared at $C_M = C_N$.

Equation (2) and its particular form (for B = 0) are examined using as example the temperature dependence of the heat capacity of the individual substances in the crystalline state.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ

III. ОМЫЛЕННЫЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТЫ

А. А. Тагер и М. Иовлева

В ранее опубликованных работах было показано, что термодинамиче ские свойства растворов сополимеров непрерывно изменяются от свойств присущих растворам полимеров с гибкими цепями, до свойств, присущих растворам полимеров с жесткими цепями.

Были исследованы растворы сополимеров, содержащих неполярные остатки и тяжелые заместители [1], и сополимеров, содержащих неполярные и сильно полярные группы [2]. В качестве первых были взяты сополимеры бутадиена и стирола, в качестве вторых — сополимеры бутадиена и нитрила акриловой кислоты. Представляло интерес изучить закономерности растворов сополимеров, в цепи которых присутствуют группы разной степени полярности. Такими соединениями являются омыленные поливинилацетаты (группы $OCOCH_3$ и OH). Эти соединения не получаются сополимеризацией, но их можно рассматривать условно как сополимеры винилового спирта и винилацетата.

Экспериментальная часть

Объекты исследования были получены омылением поливинилацетата согласно инструкции, любезно присланной нам проф. М. М. Коттон. 15%-ный раствор поливинилацетата в метиловом спирте омылялся спиртовым раствором KOH, взятой в количестве 0,05% от веса метилового спирта. Омыление производилось в мягких условиях для избежания деструкции (температура 30±0,5° С). Получение продуктов разной степени омыления регулировалось временем омыления. Омыленные продукты высаживались дистиллированной водой при интенсивном перемешивании. Высаженный продукт промывался тремя-четырьмя порциями воды и высушивался сначала на воздухе, а затем в вакуум-сушилке при остаточном давлении 10^{-4} *мм* рт. ст. в течение 15 суток.

Таблица 1

Ацетильные числа и характеристическая вязкость поливинилацетатов

Вес.% ацетильн. групп	Мол.% ацетильн. групп	Характеристическая вязкость
67	95	0,6
57	71	0,7
44	47	0,8
9	7	—

Для всех продуктов были определены ацетильные числа методом щелочного омыления. Расчет мольных процентов производился по формуле

$$A = \frac{59 \cdot 100}{27 \cdot 100 + 17(100 - x) + 59x}, \qquad (1)$$

где A — вес.%, а x — мол.%.

По литературным данным [3] при омылении поливинилацетата в мягких условиях не происходит деструкции. Чтобы удостовериться в этом, нами были определены характеристические вязкости полученных объектов. Определения производились только для продуктов с более высокими ацетильными числами, так как продукт с ацетильным числом 9% не растворялся ни в ацетоне, ни в этиловом спирте. Определение производилось в капиллярном вискозиметре при 25±0,1° С.

В табл. 1 приведены ацетильные числа и характеристические вязкости полученных продуктов. Основываясь на постоянстве значений характеристической вязкости

первых трех образцов, можно полагать, что и при дальнейшем омылении не происходило деструкции. Таким образом, мы располагали образцами одинакового молекулярного веса, отличающимися весовым процентом ацетильных групп.

В литературе отсутствуют уравнения, связывающие характеристическую вязкость с молекулярным весом омыленных поливинилацетатов, но имеется много уравнений для самого поливинилацетата, по которым можно ориентировочно подсчитать молекулярный вес полученных нами продуктов. Если исходить из среднего значения характеристической вязкости $[\eta] = 0{,}7$, то по уравнению, предложенному Гербильским [3] для нефракционированных поливинилацетатов получаем значение молекулярного веса 114000; по уравнению, приведенному в [4], получаем значение 141 000. Для всех полученных продуктов были определены теплоты растворения в ацетоне и изотермы сорбции ацетона.

Для определения теплот использовался калориметр с переменной температурой [5] для определения сорбции — сорбционная установка, описанная в [6].

Таблица 2

Интегральные теплоты растворения и набухания омыленных поливинилацетатов в ацетоне

Вес.% ацетильн. групп	Навеска, *г*	$\Delta T°$	*C, кал/град*	*Q, кал/г*	$Q_{уд}$, *кал/г*
67	1,9842	+0,006	48,6	+0,3	+0,2
	2,0728	+0,003	50,3	+0,2	+0,1
57	1,9796	0	—	0	0
	1,9437	0	—	0	0
44	1,9586	—0,026	39,4	—1,0	—0,5
	1,8242	—0,022	49,5	—1,1	—0,6
9	1,7932	—0,040	37,0	—1,5	—0,8

Изотермы сорбции ацетона омыленными поливинилацетатами. Ацетон был выбран как жидкость, хорошо взаимодействующая с этилацетатом и этиловым спиртом, т. е. со всеми группами поливинилацетатов. Казалось бы, что ацетон должен одинаково хорошо сорбироваться поливинилацетатами любой степени омыления. На рис. 1 представлены изотермы сорбции ацетона омыленными поливинилацетатами. Из рисунка следует, что поливинилацетаты с высокими ацетильными числами, действительно, хорошо сорбируют ацетон, но по мере увеличения гидроксильных групп сорбционная способность поливинилацетатов закономерно уменьшается. Продукт с ацетильным числом 9% не только не растворяется в ацетоне, но практически и не набухает, сорбционная способность его также очень мала.

Интегральная теплота взаимодействия омыленных поливинилацетатов с ацетоном. В табл. 2 даны значения интегральных теплот растворения и набухания поливинилацетатов в ацетоне. Продукт с ацетильным числом 67% растворяется в ацетоне неограниченно и, как следует из табл. 2,— с небольшим выделением тепла. По мере увеличения количества гидроксильных групп теплота взаимодействия омыленных продуктов с ацетоном становится более отрицательной величиной.

Парциальная энтропия смешения ацетона. Для вычисления парциальной энтропии смешения растворителя необходимо подсчитать значения $\Delta\overline{Z}_1$ и $\Delta\overline{H}_1$. Изменения парциального изобарного потенциала были подсчитаны для всех образцов по изотермам сорбции.

Для вычисления значений $\Delta\overline{H}_1$ в области высоких концентраций полимера в растворе необходимо знать значения интегральных теплот сорбции, что требует определения опытным путем теплот разбавления [7].

Из табл. 2 видно, что наблюденные величины изменения температуры при определении интегральных теплот растворения очень малы; следо-

вательно, при определении теплот разбавления разность температур ΔT должна быть еще меньше и поэтому возможны большие как абсолютные, так и относительные ошибки. В связи с этим мы приняли значения $\Delta \overline{H}_1$ равными нулю для всех образцов и считали изменение парциальной энтропии смешения ацетона зависящим только от изменения изобарного потенциала

$$T\Delta\overline{S}_1 = -\Delta\overline{Z}_1. \quad (2)$$

Такое предположение можно считать совершенно справедливым для образцов с ацетильными числами 67% и 57% и, практически,— для образца с ацетильным числом 44%. Что касается образца с ацетильным

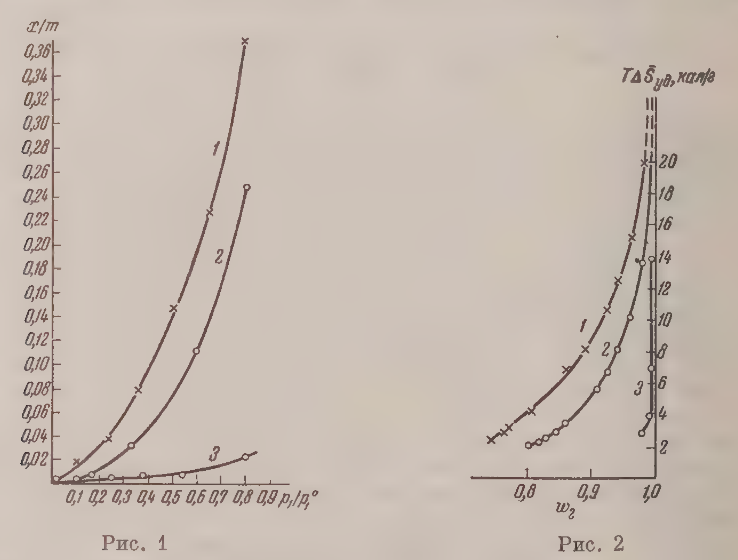


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции ацетона. *1* — поливинилацетат с ацетильным числом 67%; *2* — поливинилацетат с ацетильным числом 44%; *3* — поливинилацетат с ацетильным числом 9%

Рис. 2. Зависимость $T\,\Delta\overline{S}_1$ ацетона от концентраций раствора. *1* — поливинилацетат с ацетильным числом 67%; *2* — поливинилацетат с ацетильным числом 44%; *3* — поливинилацетат с ацетильным числом 9%

числом 9%, то рассчитанные величины по уравнению (1) занижены. В действительности кривая *3* на рис. 2 должна проходить несколько выше, так как к вычисленным по уравнению (2) значениям $T\Delta\overline{S}_1$ нужно прибавить соответствующее положительное значение $\Delta\overline{H}_1$.

Обсуждение результатов

Из ранее опубликованных работ [1, 2, 6, 7] следует, что истинной оценкой гибкости цепи полимера является величина $\Delta\overline{S}_1$ в области высоких концентраций растворов полимеров. При этом большие значения величины $\Delta\overline{S}_1$ свидетельствуют о большой гибкости цепей полимеров, а для жестких цепей характерны небольшие величины $\Delta\overline{S}_1$. Если жесткие цепи упакованы рыхло, то при высоких концентрациях полимера в растворе на кривой зависимости $\Delta\overline{S}_1 = f(w_2)$ наблюдается минимум в отрицательной области значений $\Delta\overline{S}_1$.

Из рис. 2 следует, что проникновение молекул ацетона в среду макромолекул высокоацетильного поливинилацетата сопровождается примерно

таким же возрастанием энтропии, какое наблюдается при сорбции изооктана полиизобутиленом [6] или бензола СКС-10 и СКС-30 [1]. Отсюда следует, что цепи поливинилацетата очень гибкие. По мере увеличения количества гидроксильных групп гибкость цепи уменьшается. Небольшие положительные значения величин $\Delta\overline{S}_1$ свидетельствуют о жесткости цепей поливинилового спирта. Отсутствие на кривой зависимости $\Delta S_1 = f(w_2)$ характерного минимума в области отрицательных значений энтропии смешения указывает на наличие плотной, а не рыхлой упаковки макромолекул поливинилового спирта. Сопоставляя эти данные с фактом поглощения тепла при набухании поливинилового спирта в этиловом спирте [8], можно сделать заключение о том, что поливиниловый спирт упакован более плотно, чем такая низкомолекулярная жидкость, как этиловый спирт.

Очень плотной упаковкой макромолекул сильно омыленных продуктов объясняется низкая сорбционная способность образца с ацетильным числом 9%. Сам поливиниловый спирт также очень плохо сорбирует свой гидрированный мономер [9].

Таким образом, весь комплекс термодинамических свойств растворов омыленных поливинилацетатов свидетельствует о том, что поливинилацетат имеет гибкие цепи и плотную упаковку; по мере увеличения числа гидроксильных групп гибкость цепи уменьшается и плотность упаковки увеличивается.

Такой характер изменения плотности упаковки в ряду омыленных поливинилацетатов хорошо согласуется с теоретическими соображениями, изложенными в [2].

В случае неполярных или малополярных групп межмолекулярное взаимодействие невелико, но невелик и потенциальный барьер вращения; следовательно цепи гибкие. Гибкая цепь может перемещаться по частям, поэтому в таких полимерах образуются неупорядочные плотно упакованные структуры. При наличии большого числа сильно полярных групп межмолекулярное притяжение между ними превалирует над эффектом жесткости цепи и полимер упаковывается плотно. Но жесткие макромолекулы по частям перемещаться не могут. Поэтому, если они плотно упакованы, это означает, что должна быть высокая степень ориентации. Таким образом поливиниловый спирт представляет собою пример полимера с жесткими плотно упакованными высокоориентированными цепями.

Экспериментальные данные, полученные в данной работе, объясняют высокую относительную контракцию поливинилового спирта, которая по данным В. С. Клименкова, В. А. Каргина и А. И. Китайгородского [10] выше, чем контракция полибутадиена, полиизопрена и поливинилацетата. Это означает, что жесткие цепи могут упаковываться при наличии сильного межмолекулярного взаимодействия плотнее, чем гибкие.

Плотная упаковка цепей поливинилового спирта, по-видимому, является причиной, заставляющей многих авторов принимать кристаллическую структуру этого полимера [11]. В. А. Каргиным и И. Я. Петровым [12] было доказано отсутствие в поливиниловом спирте кристаллической решетки. Высокая степень ориентации макромолекул поливинилового спирта следует из работы Дистлера и Пинскера [13].

Выводы

1. Определены интегральные теплоты растворения омыленных поливинилацетатов в ацетоне, получены изотермы сорбции ацетона поливинилацетатами, рассчитаны величины $\Delta\overline{Z}_1$ и $\Delta\overline{S}_1$.

2. Показано, что по мере увеличения числа гидроксильных групп парциальная энтропия смешения ацетона закономерно уменьшается, теплота растворения становится более отрицательной величиной и резко падает сорбционная способность сополимеров.

3. Сделан вывод о непрерывном увеличении жесткости цепей и их плотности по мере перехода от поливинилацетата к поливиниловому спирту. Поливиниловый спирт является полимером с жесткими плотно упакованными цепями и высокой степенью их ориентации.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
18.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Л. К. Косова, Д. Ю. Карлинская и И. А. Юрина, Коллоидн. ж., 17, 315, 1955.
2. А. А. Тагер и Л. К. Косова, Коллоидн., ж., 17, 391, 1955.
3. И. С. Гербильский, Автореферат диссертации, Институт высокомолек. соединений, Ленинград, 1954.
4. К. З. Фаттахов, Э. С. Писаренко и Л. Н. Верхотина, Коллоидн. ж., 18, 101, 1956.
5. В. А. Каргин и С. Папков, Ж. физ. химии, 7, 483, 1936.
6. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948; 14, 367, 1952.
7. А. А. Тагер и Ж. Домбек, Коллоидн., ж., 15, 69, 1953.
8. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 32, 1362, 1958.
9. В. А. Каргин и Т. В. Гатовская, Ж. физ. химии, 30, 2051, 1956.
10. В. С. Клименков, В. А. Каргин и А. И. Китайгородский, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, Москва, 1952, стр. 231.
11. К. В. Бунн, Химия больших молекул, ИИЛ, т. II, Москва, 1948, стр. 175.
12. В. А. Каргин и И. Я. Петров, Ж. физ. химии, 25, 345, 1951.
13. Г. И. Дистлер и З. Г. Пинскер, Ж. физ. химии, 24, 1152, 1950.

THERMODYNAMIC STUDIES OF COPOLYMER SOLUTIONS

3. SAPONIFIED POLYVINYLACETATES

A. A. Tager* and *M. M Iovleva* *(Sverdlovsk)

Summary

In this study the isotherms of acetone sorption by saponified polyvinylacetates and the heats of solution and of swelling of the latter in acetone have been determined. Calculations have been made of the values for the quantities $\Delta\overline{Z}_1$, $\Delta\overline{H}$, and $\Delta\overline{S}_1$. It follows from the work that with growth in the number of hydroxyl groups in the chain the partial entropy of acetone decreases, the heat of solution becomes more negative and the sorption capacity of the polymer falls sharply. All these experimental results indicate that on passing from polyvinylacetate to polyvinylalcohol the chain becomes more rigid, and the chain packing denser. Polyvinylalcohol behaves as a polymer with rigid, densely packed chains oriented to a very great degree.

'. XXXII 1958 № 8

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА *н*-АЛКАНОВ

Г. М. Панченков и А. С. Кавапская

Проведение кинетических исследований крекинга индивидуальных глеводородов позволяет накопить данные для последующего выяснения бщих кинетических закономерностей как для отдельных гомологических ядов, так и для более сложных смесей.

Нами исследовался крекинг *н*-алканов: гексана, гептана, октана. 'казанные углеводороды имели следующие константы: *н*-гексан d_4^{20} ,6590, n_D^{20} 1,3754; *н*-гептан d_4^{20} 0,6842, n_D^{20} 1,3855; *н*-октан d_4^{20} 0,7029, n_D^{20} ,3950.

В качестве катализатора использовался синтетический алюмосиликатый катализатор состава 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2, полученный смешением вежеосажденных гелей [1]. Поверхность катализатора, доступная для олекул, взятых для исследования, определялась по адсорбции *н*-октилоого спирта из раствора в *н*-гептане. Концентрации растворов устанавливаись на интерферометре Цейса с точностью 0,15 *ммоль/л* или 0,1%. Оказаось, что доступная поверхность катализатора составляет 206 *м²/г*.

Крекинг углеводородов проводился на стандартной поточной установке 2]. Для работы использовалось по 50 *см³* катализатора, причем каждый глеводород крекировался на свежей порции катализатора.

Температуры опытов выбирались в интервале 520—580° С. Скорости одачи сырья составляли от 0,2 до 0,9 объема/объем час. Продолжительость каждого опыта один час.

Как установлено различными исследователями [3], превращения -алканов C_6—C_8 в присутствии алюмосиликатных катализаторов в основом связаны с разрывом связи C — C ближе к середине молекулы, т. е. газообразованием. Действительно, в наших опытах наблюдалось образоание незначительных количеств (до 3—5%) углеводородов, имеющих емпературу кипения выше или ниже температуры кипения основного глеводорода. Поэтому, допуская небольшую ошибку, за непревращенное ырье нами принимался весь жидкий катализат после стабилизации, а ревращенное — составляла сумма газа опыта и стабилизации и кокс, . е. высокомолекулярные смолистые вещества, отлагающиеся на катализаторе.

Таким образом основная реакция *н*-алканов, протекающая в присуттвии алюмосиликатного катализатора, может быть представлена следуюцей обобщенной схемой реакции мономолекулярного распада

$$A \to \nu_г A_г + \nu_к A_к,$$

де A — молекула исходного сырья, $A_г$ — молекула газа, $A_к$ — молекула окса, $\nu_г$ и $\nu_к$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Если реакция протекает в кинетической области при изотермических словиях, то, как было показано одним из нас [4], дифференциальное равнение мономолекулярной поточной реакции, для которой доля поерхности, занятая молекулами сырья, определена согласно представлени-

ям об адсорбции Лэнгмюра, будет иметь вид:

$$n_0 \frac{dx}{S_0 dl} = k \prod_{1}^{n_j} \sigma_i = \frac{kb'_A P (1-x)}{1 + b'_A P + (\beta - b'_A \; P \; + \; b'_{A_г} P \nu_г + b'_{A_к} P \nu_к) \, x} = $$
$$= \frac{kb_A (1-x)}{a + \alpha x},$$

где n_0 — число молей сырья, подаваемых в начальную зону реакци в единицу времени; x — доля превращенных молей сырья; S_0 — доступна поверхность катализатора на единицу длины слоя; при равномерном за полнении реактора катализатором эта величина постоянная, b'_A, $b'_{Aг}$

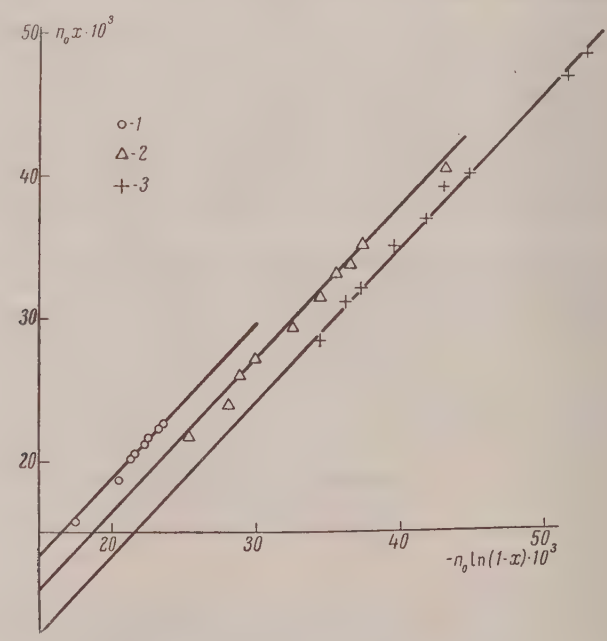


Рис. 1. Кинетика каталитического крекинга *н*-гексана. Температура опытов: *1*—540; *2*—564, *3*—580° С

$b'_{A_к}$ — адсорбционные коэффициенты сырья и полученных продуктов P — давление в системе; $\beta = \nu_г + \nu_к - 1$ — для определенного механизма реакции также величина постоянная.

После интегрирования вдоль длины слоя получаем следующее урав-нение

$$-(a + \alpha) n_0 \ln (1 - x) - \alpha n_0 x = kb_A S_0 l, \qquad (1$$

которое легко преобразуется в уравнение прямой

$$n_0 x = -L n_0 \ln (1 - x) - K, \qquad (2$$

где $K = kb_A S_0 l$ — кажущаяся константа скорости реакции; $L = \frac{1 + \beta + \Sigma b_i \nu_i}{\beta - b_A + \Sigma b_i \nu_i}$ — коэффициент, величина которого меняется в зависи-мости от изменения адсорбционной способности сырья и полученны продуктов, а также при изменении общего числа молей в системе.

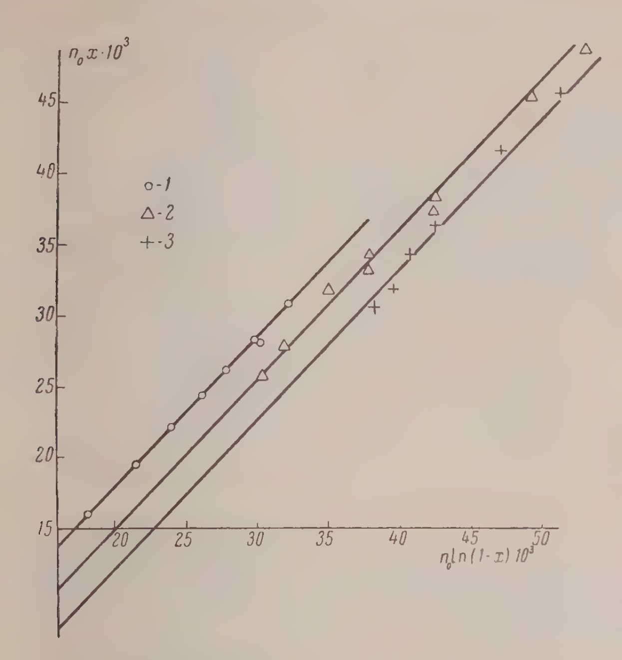


Рис. 2. Кинетика каталитического крекинга *н*-гептана. Температура опытов: *1*—520; *2*—550; *3*—570° С

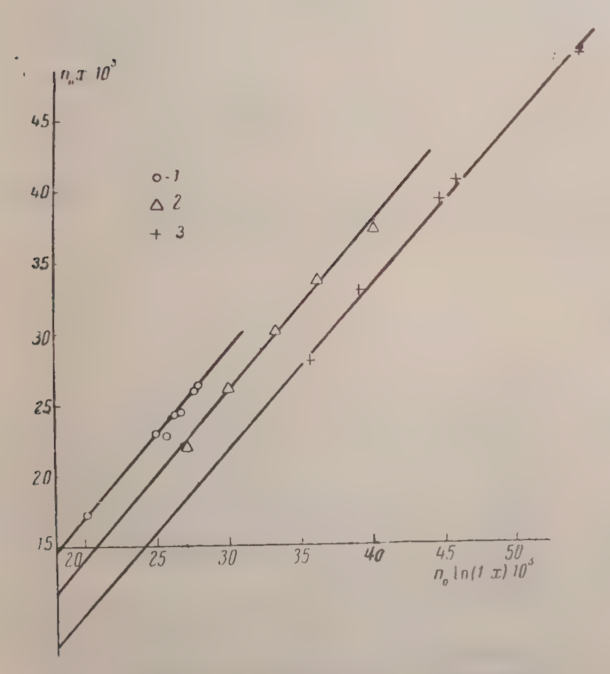


Рис. 3. Кинетика каталитического крекинга *н*-октана. Температура опытов: *1*—520; *2*—540; *3*—560° С

В нешироком интервале температур L незначительно изменяется с температурой.

Рассмотрим теоретически возможные значения коэффициента L в зависимости от изменения адсорбционной способности сырья и продуктов реакции.

а) При слабой адсорбции сырья и получающихся продуктов $1+\beta \gg \gg \Sigma b_i \nu_i$ и $\beta \gg \Sigma b_i \nu_i - b_A$, поэтому $L = (1+\beta)/\beta$.

б) При умеренной адсорбции сырья и слабой адсорбции продуктов $1+\beta \gg b_i \nu_i$ и $\beta - b_A > \Sigma b_i \nu_i$, а $L = (1+\beta)/(\beta - b_A)$.

в) При сильной адсорбции сырья и слабой адсорбции продуктов $b_A \gg \Sigma b_i \nu_i$, и если $b_A \gg \beta$, то $L \approx 0$, а уравнение (2) принимает вид $n_0 x = -K$, но если b_A близко к β, то $L = (1+\beta)/(\beta - b_A)$.

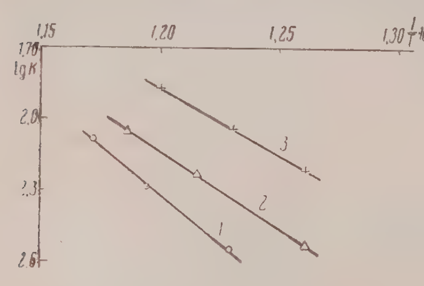


Рис. 4. Зависимость скорости каталитического крекинга *н*-алканов от температуры: *1*— *н*-C_6H_{14}; *2*— *н*-C_7H_{16}; *3*— *н*-C_8H_{18}

г) При слабой адсорбции сырья и умеренной адсорбции продуктов $\beta + \Sigma b_i \nu_i > b_A$, поэтому

$$L = \frac{1+\beta+\Sigma b_i \nu_i}{\beta + \Sigma b_i \nu_i}.$$

д) При слабой адсорбции сырья и сильной адсорбции продуктов $\beta + \Sigma b_i \nu_i > 1$, тогда $L = 1$, а уравнение (2) переходит в

$$K = -n_0 \ln(1-x) - n_0 x. \qquad (3)$$

Исследование реакции крекинга кумола, декалина, цетана и различных нефтяных фракций [2,5] показало, что кинетика данных реакций описывается уравнением (3).

е) При равноценно-умеренной адсорбции сырья и продуктов

$$L = \frac{1+\beta+\Sigma b_i \nu_i}{\beta - b_A + \Sigma b_i \nu_i}.$$

ж) При равноценно-сильной адсорбции сырья и продуктов $\Sigma b_i \nu_i \gg \gg 1+\beta$ и $\Sigma b_i \nu_i - b_A > \beta$, поэтому

$$L = \frac{\Sigma b_i \nu_i}{\Sigma b_i \nu_i - b_A}.$$

Анализ коэффициента L показывает, что только для случаев а), в), д) кинетические исследования могут одновременно указывать, какова адсорбционная способность сырья и продуктов.

Результаты опытов по крекингу *н*-гексана, *н*-гептана и *н*-октана обрабатывались по уравнению (2). Константы L и K находились решением системы уравнений. Расхождения значений, найденные для каждого углеводорода при различных температурах, не закономерны, поэтому вычислялись средние значения (таблица).

На рис. 1—3 представлены теоретические прямые уравнения (2) в координатах $n_0 \ln(1-x)$, $n_0 x$ и там же нанесены опытные точки.

Как видно из рисунков, уравнение (2) хорошо описывает реакцию крекинга *н*-алканов в присутствии алюмосиликатного катализатора состава 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2.

Знание кажущихся констант скоростей реакции при различных температурах позволяет определить константы уравнения Аррениуса.

Кинетическая константа реакции каталитического крекинга нормальных гексана, гептана и октана

Углеводород	Температура опыта, °С	L	Кажущаяся константа скорости реакции, K	Кажущаяся удельная константа скорости, $K_{уд} \cdot 10^7$	Кажущаяся энергия активации E, кал/моль	Предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, K_0
н-Гексан	540	1,09	0,0028	5,55	36600	$1,95 \cdot 10^7$
	564	1,09	0,0053	10,3		
	580	1,06	0,0083	16,2		
		1,08				
н-Гептан	520	1,026	0,0030	5,85	29400	$7,8 \cdot 10^5$
	550	1,015	0,0060	11,8		
	570	1,082	0,0088	17,1		
		1,04				
н-Октан	520	1,23	0,0062	12,1	24900	$4,7 \cdot 10^3$
	540	1,14	0,0090	17,5		
	560	1,14	0,0135	26,3		
		1,17				

На рис. 4 представлены зависимости $\lg K = f(T)$, по которым найдены кажущиеся энергии активации. Значения кажущихся энергий активации, предэкспоненциальных множителей уравнения Аррениуса и удельных констант скоростей реакции, отнесенных к 1 $м^2$ доступной поверхности катализатора, приведены в таблице.

Выводы

1. Исследовано превращение нормальных гексана, гептана, октана в присутствии синтетического алюмосиликатного катализатора состава 30% Al_2O_3—70% SiO_2.

2. Проведено исследование уравнения кинетики, выведенного для гетерогенной реакции первого порядка, протекающей в потоке.

Кинетика крекинга указанных углеводородов хорошо описывается предложенным уравнением.

3. Найденные величины энергии активации крекинга на данном катализаторе составляют для н-гексана 36 600 *кал/моль*, для н-гептана 29 400 *кал/моль*, для н-октана 24 900 *кал/моль*.

Московский нефтяной институт
им. акад. И. М. Губкина

Поступила
14.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, Вестн. МГУ, № 2, 39, 1946.
2. Г. М. Панченков, Е. В. Кузнецова, Докл. АН СССР, 87, 65, 1952.
3. G. M. Good, H. H. Voge, B. S. Greensfelder, Ind. Eng. Chem., 37, 514, 1945; Аббаева, Каталитический крекинг н-гептана и метилциклогексана, Диссертация, 1949; Т. И. Андрианова, Ж. физ. химии, 29, 2048, 1955.
4. Г. М. Панченков, Ж. физ. химии, 26, 454, 1952; Сборник «Гетерогенный катализ в химической промышленности»; Госхимиздат, 1955; Уч. зап. МГУ, 174, 1955.
5. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 11, 133, 1948; Докл. АН СССР, 74, 1109, 1950; К. В. Топчиева, Ш. Батталова, Г. М. Панченков, Докл. АН СССР, 78, 501; 1951; Ш. Батталова, Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, Ж. физ. химии, 26, 903, 1952; Г. М. Панченков, В. В. Красивичев, Докл. АН СССР, 94, 891, 1954.

THE KINETICS OF THE CATALYTIC CRACKING OF *n*-ALKANES

***G. M. Panchenkov* and *A. S. Kazanskaya* (*Moscow*)**

Summary

The conversion of *n*-hexane, *n*-heptane, *n*-octane has been studied in the presence of an alumosilicate catalyst of the composition 30% Al_2O_3— 70% SiO_2, prepared by mixing the freshly precipitated gels. The available catalyst surface as determined by the adsorption of *n*-octyl alcohol from a *n*-heptane solution was 206 m^2/g. The reaction was carried out in a flow system.

The experimental results were treated according to the equation $n_0x = -Ln_0 \ln \times \times (l-x) - K$ derived for the kinetics region of reaction in a stream under isothermal conditions. Figs. 1, 2 and 3 show that the cracking kinetics of the hydrocarbons are well described by this equation. The activation energies of the process in the presence of the above catalyst have been obtained. They equal 36600 *cal/mole* for *n*-hexane, 29400 *cal/mole* for *n*-heptane and 24900 *cal/mole* for *n*-octane.

МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ $NaCl-CaCl_2$ НА ЖЕЛЕЗНОМ КАТОДЕ

Л. Суский

В техническом масштабе металлический натрий получают чаще всего путем электролиза расплавленной смеси NaCl — $CaCl_2$, имеющей обычно состав: 60 мол.% NaCl — 40 мол.% $CaCl_2$. Электролиз ведут, применяя железные катоды. В результате процесса получают металлический натрий, содержащий кальций только в виде загрязнения (1,5%). Такой же продукт получается в случае электролиза смесей, содержащих больше $CaCl_2$. На основании теоретических подсчетов напряжений разложения чистого $CaCl_2$ и NaCl, равно как и их смесей, можно было бы ожидать, что при содержании $CaCl_2$ в смеси больше чем 63 мол.% на катоде, должен осаждаться металлический кальций, а натрий должен появляться только после превышения предельного тока ионов Ca^{2+}. Рис. 1 изображает зависимость рассчитанных теоретически напряжений разложения $CaCl_2$ и NaCl от отношения количеств обеих солей в смеси. Зависимость этого рода имела бы место только в случае совершенной несмешиваемости жидкого кальция и натрия и совершенности смеси NaCl и $CaCl_2$.

Однако опыт, приобретенный металлургией натрия в заводской практике, показывает, что при электролизе этих расплавов кальций почти вообще не появляется в электролизере. Лоренц и Винцер подвергли исследованию систему Ca — Na [1] и равновесие в расплавленном состоянии [2]:

$$Ca + 2NaCl = CaCl_2 + 2Na. \qquad (1)$$

На фазовой диаграмме системы Ca — Na виден пробел смешиваемости в границах 1,5—82 ат.% Ca при 800° С. В диапазоне этого пробела сплав Ca — Na состоит из двух фаз: насыщенного раствора Ca в Na и насыщенного раствора Na в Ca, причем количественное отношение этих двух фаз меняется непрерывным образом.

Результаты экспериментальных исследований равновесия (1), проведенных Лоренцом и Винцером [2], в основном находятся в согласии с результатами металлургического процесса. Лоренц и Винцер исследовали процентный состав сплава Ca — Na, получающегося при разных отношениях концентраций обеих солей, и нашли, что в диапазоне концентраций от 16 мол.% $CaCl_2$ до 98,5 мол.% $CaCl_2$ отношение количеств натрия и кальция в сплаве практически постоянно и равняется приблизительно 1 ат.% Ca: 99 ат.% Na. Интерпретация этих результатов, данная Лоренцом и Винцером, была впоследствии подвергнута критике Еллинеком [3] на основании правила фаз, но постоянство общего процентного состава обеих металлических фаз нельзя, кажется, ставить под сомнение, тем более что оно подтверждено практикой промышленного электролиза расплавленной смеси $CaCl_2$—NaCl.

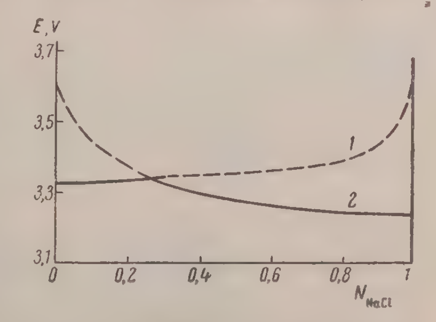


Рис. 1. Теоретическое напряжение разложения идеальной смеси $CaCl_2$—NaCl при 800° С при предположении полной несмешиваемости натрия и кальция в расплавленном состоянии N_{NaCl}—мольная доля NaCl в смеси: *1* — $CaCl_2$; *2* — NaCl

Согласно исследованиям разных авторов обе соли $CaCl_2$ и NaCl [4—8] не вступают друг с другом в реакцию в расплавленном состоянии. Прерывность некоторых физико-химических свойств смеси объясняют некоторые исследователи образованием в ней соединения состава $4NaCl \cdot CaCl_2$ [9, 10], но это утверждение вряд ли достаточно обосновано. Величину потенциала натриевокальциевого электрода в расплавленной смеси трудно предвидеть теоретически, так как кальций и натрий растворяются в

ванне, причем получаются субсоединения, о которых уже говорилось в предыд щей работе [11]. Следовательно, система расплавленной смеси $CaCl_2$— NaCl мож состоять из большего числа компонентов, чем это предусматривалось Лоренцом и Ви цером в их исследованиях равновесия.

Соляная фаза может состоять из следующих ионов: Cl^-, Ca^{2+}, Ca^+, Na^+, Na и раствора (коллоидного или истинного) обоих металлов в расплавленной соли. Опр делить состояние равновесия для этой системы, учитывая все ее компоненты, теорет ческим путем невозможно. Поэтому для определения потенциала выделения отдельны ионов из смеси $CaCl_2$— NaCl с разным количественным составом требуется постанови опытов.

Следует также изучить механизм электродных реакций, которые в конечном ито дают металлический натрий. Здесь возможны две альтернативы.

1. Выделение натрия из расплавленной ванны происходит только путем непосре ственного процесса:

$$Na^+ + e \rightarrow Na, \quad (2$$

а определенные Лоренцом и Винцером условия равновесия исключают возможност выделения кальция по реакции:

$$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca. \quad (3$$

Практически процесс происходит сразу в условиях равновесия.

2. Оба электродных процесса могут протекать на катоде, как процессы необрати мые, а система достигает определенное Лоренцом и Винцелром состояние равновеси путем вторичной химической реакции. Катодные необратимые реакции связаны, конеч но, с соответственно большей катодной поляризацией.

Исследование механизма катодного выделения натрия из ванны $CaCl_2$— NaCl при надлежит к широкому кругу вопросов, связанных с общим механизмом катодных реак ций при электролизе расплавленны солей и с возможностью протекания пр этом электролизе вторичных реакций н катоде. Этот вопрос подробно обсуждал ся, в частности, для процесса выделени алюминия из расплавленной криолитно ванны. Подробности, связанные с этим вопросом, можно найти в реферативны статьях [12—14].

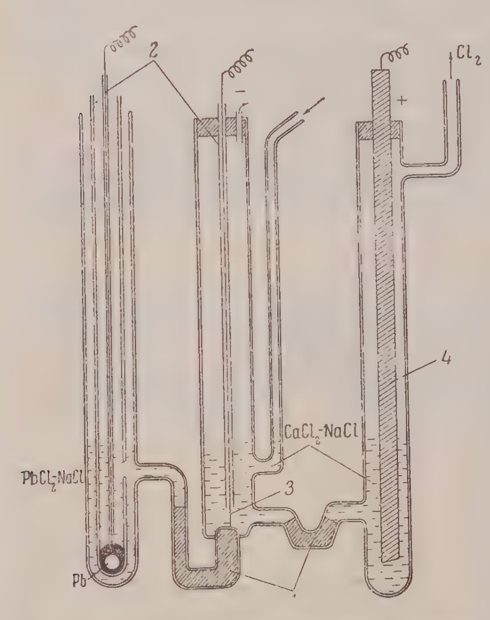


Рис. 2. Электролизер для измерения потенциала катода по отношению к электроду сравнения: *1* — диафрагма из пористого стекла; *2* — керамическая защитная трубка; *3* — железный микрокатод; *4* — угольный анод

Экспериментальная часть

Последовательность электрохими ческих процессов разряжения отдельны ионов на катоде исследовалась (как и в предыдущей работе [11]) путем определения зависимости потенциала «свежего» железного катода от плотности тока. Измерения проводились для смесей NaCl — $CaCl_2$ с разным количественным составом без предварительного электролиза [11].

Измерялся также потенциал катода в зависимости от времени, в течение которого проводился электролиз при помощи тока с постоянной плотностью. В обоих случаях потенциал катода по отношению к аноду измерялся коммутаторным методом. Потенциал анода принимался равным потенциалу обратимого хлорного электрода. Эта методика описывалась уже в предыдущей работе [11].

В настоящей работе были проведены дополнительные измерения с целью проверки правильности применяемого метода и подтверждения справедливости предположения, согласно которому потен циал анода считался постоянным. В качестве электрода сравнения был применен по луэлемент $Pb/PbCl_2$— NaCl 50 мол. % (жидк). Потенциал полуэлемента сравнения по отношению к хлорному электроду был подробно исследован уже раньше [15]. Поправ ка, обычно связанная с падением потенциала IR на отрезке между электродом сравне ния и исследуемым электродом, в настоящей работе исключалась благодаря соот ветствующей конструкции электролизера.

При измерениях потенциала катода по отношению к электроду сравнения приме нялся сосудик из стекла «Супремакс» (рис. 2). Железный катод помещался в отверсти

сифонной электролитической трубки, обеспечивающей электрический контакт между эталонным полуэлементом и ванной. Можно было полагать, что измеряемый при этом потенциал катода не связан с погрешностью, вызванной падением напряжения на участке между катодом и анодом во время электролиза.

Внутри сифонной электролитической трубки находилась плотная диафрагма из пористого стекла, насыщенная солями. Благодаря этой диафрагме ионы Pb^{2+} не могли диффундировать в катодную часть электролизера.

Смеси $CaCl_2$— NaCl приготовлялись из реактивов, описанных в работе [11], сплавлением соответствующих количеств солей. После сплавления смесь подвергалась сушке в струе газообразного HCl.

Результаты измерений. Катодная поляризация железного катода в расплавленных ваннах, подвергнутых предварительному электролизу, измерялась для смесей, содержащих 20 мол.% NaCl, 30

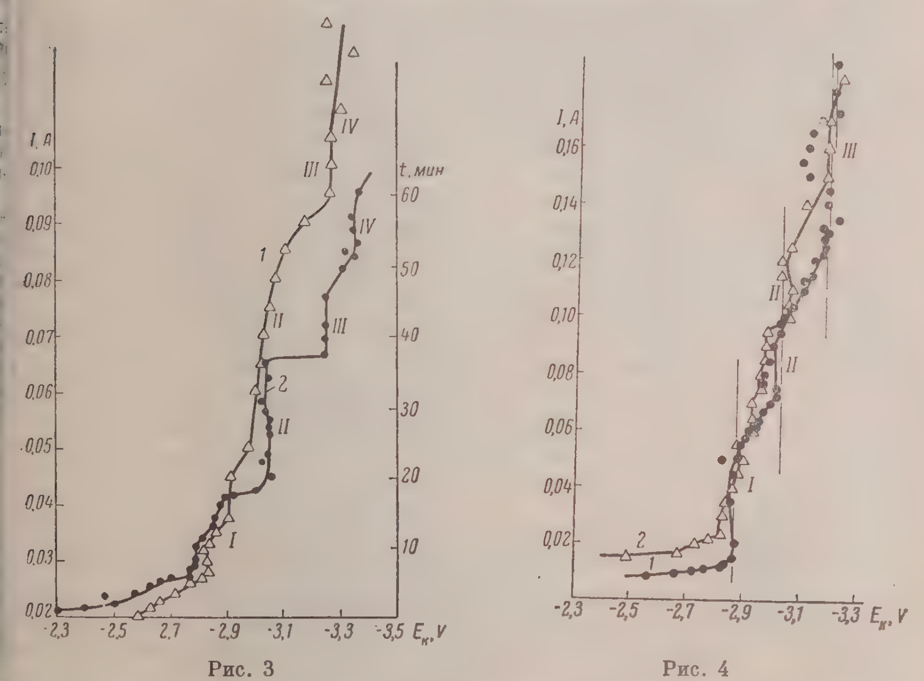


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Состав электролита: 40 мол. % NaCl — 60 мол. % $CaCl_2$. Электролит подвергался предварительному элекролизу при 800° С: *1* — зависимость потенциала микрокатода от времени при постоянной плотности электролизующего тока 0,10 А; *2* — зависимость потенциала катода от плотности тока

Рис. 4. Сопоставление кривых катодной поляризации в смеси 50 мол. % NaCl — 50 мол. $CaCl_2$ при 800° С (после предварительного электролиза): *1* —замер по отношению к электроду сравнения; *2* — замер по коммутаторному методу

мол. % NaCl, 40 мол.% NaCl, 50 мол.% NaCl, 60 мол.% NaCl, 70 мол. % NaCl и 80 мол.% NaCl (остальное $CaCl_2$) при 800° С. На поляризационных кривых, полученных для отдельных смесей, имеются остановки, отвечающие разным электродным процессам. Остановкам на поляризационных кривых $I — E_k$ отвечают остановки на кривых, изображающих зависимость потенциала от времени, и снятых при постоянной плотности тока.

На рис. 3 показаны кривые потенциал — время и потенциал — плотность тока для смеси, содержащей 40 мол.% NaCl и 60 мол.% $CaCl_2$ при 800° С. На кривых видны четыре остановки, отвечающие разным потенциалам. Значения этих потенциалов хорошо воспроизводятся.

Кривые катодной поляризации, измеряемые по отношению к электроду сравнения, хорошо согласуются с результатами, полученными по

коммутаторному методу. На рис. 4 приведены кривые поляризации дл смесей 50 мол.% NaCl — 50 мол.% $CaCl_2$, полученные по обоим методам На рисунке видно совпадение трех остановок потенциала.

Приведенное выше сопоставление результатов, полученных разным методами, доказывает правильность коммутаторного метода, применяю щегося как в настоящей, так и в предыдущей работах [11]. Результаты полученные, с одной стороны, при помощи электрода сравнения, а с дру гой,— при помощи коммутаторного метода, доказывают, что остановки н поляризационных кривых отвечают разным катодным процессам, в т время как на аноде протекает только один процесс. Это подтверждае предположения, о которых говорилось в предыдущей работе [11] и н которых основывалось применение коммутаторного метода.

Для других взаимоотношений количеств компонентов смеси хорошо воспроизводится значение потенциала, отвечающего первой остановке (± 0,02 V). На некоторых кривых эта остановка составлена из двух частей, что указывает на два электродных процесса, протекающих при очень мало отличающихся друг от друга потенциалах.

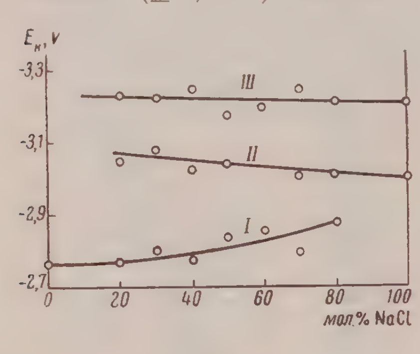


Рис. 5

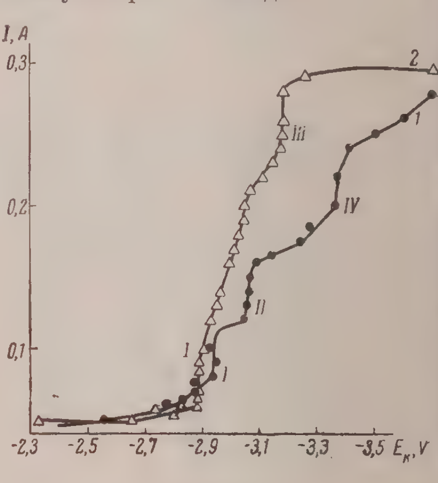


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость потенциала трех остановок на поляризационных кривых от отно шения NaCl : $CaCl_2$ в смеси. Температура 800° С расплав подвергался предварительному электролизу

Рис. 6. Кривые катодной поляризации в смеси, состоящей из 50 мол. % NaCl — 50 мол % CaCl при 800° С: *1* — в случае электролита, не подвергнутого предварительному электролизу; *2* — в случае электролита, подвергнутого длительному предварительному электролизу (1 А/час) и насыщенного металлом

Вторая остановка показывает, что значение потенциала в небольшой степени зависит от количественного состава смеси. Среднее значение потенциала на этом участке кривой колеблется между — 3,00 V (чистый NaCl) и — 3,05 V (20 мол.% NaCl).

Потенциал третьей остановки равняется — 3,22±0,03 V и не зависит от количественного состава смеси.

При измерениях катодного потенцала, отвечающего четвертой остановке, получается большой разброс результатов — 3,3÷—3,5 V.

На рис. 5 приведены значения потенциалов, при которых протекают отдельные катодные процессы в зависимости от количественного состава смеси. При расчетах использовались (для чистых солей) значения из работы [11].

Рис. 6 кривая *1* изображает поляризацию электрода для электролита, содержащего 50 мол.% NaCl — 50 мол.% $CaCl_2$, не подвергнутого предварительному электролизу. Сопоставление этой кривой и кривых из рис. 4 указывает на то, что в случае отсутствия растворенного металла первая

остановка теряет свой «двойной» характер и передвигается к значению —2,93 V. Значение потенциала второй остановки при этом не изменяется (—3,05 V). Третья остановка не появляется на этой кривой. Четвертой остановке соответствует потенциал — 3,35 V.

На поляризационных кривых, полученных для этого же электролита, но после его длительной предварительной обработки током (1 А/час) видно только одно значение напряжения разложения 2,86 V. Для больших плотностей тока катодный потенциал увеличивается, но характерные остановки на кривых не обнаруживаются (рис. 6, кривая 2).

Обсуждение результатов

На основании вышеуказанных результатов измерений возможна следующая интерпретация остановок на поляризационных кривых и катодных процессов, отвечающих этим остановкам.

Значения потенциалов первой остановки указывают на процесс восстановления $Ca^{+} + e \rightarrow Ca$ [11]. Следующим этапом электродного процесса является, вероятно, $2Na^{+} + e \rightarrow Na_2^{+}$, который начинается без отчетливого превышения предельного тока ионов Ca^{+}, так как эти две реакции протекают при значениях потенциалов, близких друг к другу. Вследствие этого на поляризационной кривой получается для обоих процессов общая волна. Кривые, снятые при исследовании смесей, не содержащих растворенного металла, говорят в пользу такой интерпретации. На подобной кривой не может появиться волна, отвечающая процессу $Ca^{+} + e \rightarrow Ca$ [11], а получается только волна $2Na^{+} + e \rightarrow Na_2^{+}$ при немного большем потенциале (рис. 6, кривая *1*).

Измерения, проведенные при этом, позволяют точнее определить потенциал реакции $2Na^{+} + e \rightarrow Na_2^{+}$. При помощи поляризационных кривых, снятых при исследовании расплавов, подвергнутых предварительному электролизу, можно определить только потенциал, отвечающий реакции $Ca^{+} + e \rightarrow Ca$.

Зависимость потенциала выделения иона Ca^{+} от количественного состава ванны можно теоретически определить следующим путем.

Обратимый потенциал электрода Ca/Ca^{+} в этой смеси выражается уравнением:

$$E_{Ca^{+} \rightarrow Ca} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ca^{+}}}{a_{Ca}}. \tag{4}$$

В согласии с результатами Лоренца и Винцера можно считать a_{Ca} в этом выражении постоянной и равной активности кальция в натрии (приблизительно 1 ат. %). Если, согласно нашими представлениям, высказанным в предыдущей работе [13], ион Ca^{+} образуется исключительно вследствие химической реакции

$$Ca^{2+} + Ca \rightleftarrows 2Ca^{+}, \tag{5}$$

то для состояния равновесия мы можем написать:

$$\frac{(a_{Ca^{+}})^2}{a_{Ca^{2+}}\, a_{Ca^{*}}} = K, \tag{6}$$

где K обозначает постоянную равновесия, $a_{Ca^{*}}$ — активность кальция, растворенного в соли. Отсюда

$$a_{Ca^{+}} = \sqrt{K a_{Ca^{2+}}\, a_{Ca^{*}}}. \tag{7}$$

Подставляя полученное значение в выражение (4), получаем

$$E_{Ca^{+} \rightarrow Ca} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{K a_{Ca^{2+}}\, a_{Ca^{*}}}}{a_{Ca}}. \tag{8}$$

Так как $a_{Ca} = \text{const}$ (согласно результатам Лоренца), a_{Ca^+} — тоже постоянная при постоянном количестве амперчасов предварительного электролиза, мы можем переписать уравнение (8) следующим образом:

$$E_{Ca^+\rightarrow Ca} = \text{const}' + \frac{RT}{F}\ln\sqrt{a_{Ca^{2+}}} = \text{const}' + \frac{RT}{2F}\ln a_{Ca^{2+}} = \\ = \text{const}' + \frac{2{,}3\,RT}{2F}\lg a_{Ca^{2+}}. \qquad (9)$$

Полученное уравнение связывает потенциал выделения кальция из ионов Ca^+ с активностью ионов Ca^{2+}. Коэффициент $\frac{2{,}3\,RT}{2F}$ при 800° С равняется 0,106.

Подобным образом можно связать потенциал реакции $2Na^+ + e \rightarrow Na_2^+$ с активностью ионов Na^+:

$$E_{2Na^+\rightarrow Na_2^+} = E_0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{(a_{Na^+})^2}{a_{Na_2^+}}. \qquad (10)$$

Принимая, что ионы Na_2^+ образуются главным образом по уравнению

$$Na^+ + Na \rightleftarrows Na_2^+, \qquad (11)$$

можем написать

$$\frac{a_{Na_2^+}}{a_{Na^*}\,a_{Na^+}} = K, \qquad (12)$$

отсюда

$$a_{Na_2^+} = K a_{Na^*}\,a_{Na^+}. \qquad (13)$$

Подставляя этот результат в выражение (12), получаем

$$E_{2Na^+\rightarrow Na_2^+} = E_0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Na^+}}{K a_{Na^*}}. \qquad (14)$$

Аналогично, как в случае кальция, предполагая постоянство a_{Na^*}, найдем

$$E_{2Na^+\rightarrow Na_2^+} = \text{const}'' + \frac{RT}{F}\ln a_{Na^+} = \text{const}'' + \frac{2{,}3\,RT}{F}\lg a_{Na^+}. \qquad (15)$$

Уравнение (15) выражает зависимость теоретического потенциала (реакции) восстановления $2Na^+ + e \rightarrow Na_2^+$ от активности ионов Na^+ в смеси. Значение коэффициента при 800° С

$$\frac{2{,}3RT}{F} = 0{,}213.$$

Данные относительно активности ионов Ca^{2+} и Na^+ в расплавленной смеси хлоридов отсутствуют. Можно подсчитать активности обеих солей, определяя коэффициенты активности f_{CaCl_2} и f_{NaCl} по фазовой диаграмме системы $CaCl_2$ — $NaCl$. Согласно предположениям Льюиса [16] активность ионов связана с активностью соли следующим образом:

$$a_{CaCl_2} = a_{Ca^{2+}}\,a_{Cl^-}^2$$

и

$$a_{NaCl} = a_{Na^+}\,a_{Cl^-}; \qquad (16)$$

гсюда

$$a_{Ca^{2+}} = \frac{a_{CaCl_2}}{a^2_{Cl^-}}$$

$$a_{Na^+} = \frac{a_{NaCl}}{a_{Cl^-}}. \qquad (17)$$

Активность анионов в смеси солей связана функциональной зависимостью с ионной долей анионов и с ионной долей ионов металла:

$$a_{X^-} = F(N_{X^-}, N_{M^+}), \qquad (18)$$

N_{X^-} — ионная доля анионов X^-, N_{M^+} — ионная доля катионов M^+.

Ионные доли определены здесь согласно М. И. Темкину [17] как отношение количества г-ионов данного иона к общему количеству г-ионов всех ионов того же знака в данной смеси.

Полный дифференциал активности анионов выражается уравнением

$$da_{X^-} = \left(\frac{\partial a_{X^-}}{\partial N_{X^-}}\right)_{N_{M^+}} dN_{X^-} + \left(\frac{\partial a_{X^-}}{\partial N_{M^+}}\right)_{N_{X^-}} dN_{M^+}. \qquad (19)$$

Если активность анионов зависит прежде всего от их ионной доли, а влияние концентрации катионов сравнительно невелико, то

$$\left(\frac{\partial a_{X^-}}{\partial N_{X^-}}\right)_{N_{M^+}} \gg \left(\frac{\partial a_{X^-}}{\partial N_{M^+}}\right)_{N_{X^-}}; \qquad (20)$$

тогда

$$da_{X^-} \approx \left(\frac{\partial a_{X^-}}{\partial N_{X^-}}\right)_{N_{M^+}} dN_{X^-}. \qquad (21)$$

В уравнении (21) выражение $(\partial a_{X^-} / \partial N_{X^-})_{N_{M^+}}$ является коэффициентом активности анионов; значит, для смеси $NaCl - CaCl_2$

$$da_{Cl^-} \approx f_{Cl^-} dN_{Cl^-}. \qquad (22)$$

В использованных нами смесях $NaCl - CaCl_2$ ионная доля анионов хлора всегда равнялась единице. Следовательно, опираясь на (21), мы можем написать:

$$da_{Cl^-} \approx 0 \qquad (23)$$

и

$$a_{Cl^-} \approx K_1, \qquad (24)$$

где K_1 — постоянная.

Из (17) следует

$$a_{Ca^{2+}} \approx \frac{a_{CaCl_2}}{K_2}, \qquad (25)$$

где K_2 — постоянная.

Подобным образом можно показать, что

$$a_{Na^+} \approx \frac{a_{NaCl}}{K_3}, \qquad (26)$$

где K_3 — постоянная.

Приведенные экспериментальные данные подтверждают правильность предположения о неравенстве (20) и о вытекающем из него постоянстве активности ионов хлора в разных смесях. Доказательством этого служит совпадение потенциалов отдельных реакций, определенных по коммутаторному методу (потенциалы отнесены к хлорному электроду, образующемуся в смеси $CaCl_2$ — $NaCl$ при различном количественном отношении

солей), и потенциалов, определенных по электроду сравнения и отнесе ных к хлорному электроду, образующемуся в смеси $PbCl_2$ — NaCl с п стоянным составом.

Используя зависимости (25) и (26), мы можем переписать уравнени (9) и (15) следующим образом:

$$E_{Ca^+ \to Ca} = K_I + \frac{RT}{2F} \ln a_{CaCl_2} = K_I + \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{CaCl_2} \qquad (2$$

$$E_{2Na^+ \to Na_2^+} = K_{II} + \frac{RT}{F} \ln a_{NaCl} = K_{II} + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{NaCl}. \qquad (2$$

Зависимости (27) и (28) можно проверить экспериментальным путем, во пользовавшись значениями потенциалов, измеренных для данных мол ных долей и вводя коэффициенты активности $CaCl_2$ и NaCl.

При подсчете коэффициентов активности были использованы эксп риментальные результаты Шолиха [5] и Мэнге [9]. Расчет проводил по методу Крупковского, позволя щему выразить коэффициент одно из компонентов как функцию е мольной доли [18]. Этим методо можно пользоваться, приняв пре положение Гильдебранда [19, 20 т. е. считая смесь NaCl — CaC регулярной смесью:

Таблица 1

N_{NaCl}	$\lg f_{NaCl}$	$\lg a_{NaCl}$
0,2	—0,3694	—1,0684
0,3	—0,2795	—0,8024
0,4	—0,2025	—0,6004
0,5	—0,1384	—0,4394
0,6	—0,0868	—0,3086
0,7	—0,0475	—0,2024
0,8	—0,0204	—0,1173

$$T \ln f_T = T_a \ln f_{T_a}, \qquad (29$$

где T — температура, при которо при данном составе жидкая фаз находится в равновесии с кристаллами одного из компонентов; T_a — тем пература, для которой подсчитываются коэффициенты активности; f_T f_{T_a} — соответствующие коэффициенты активности.

Была обнаружена следующая зависимость коэффициента активност хлорида натрия в смеси от его мольной доли при 800° С

$$\lg f_{NaCl} = -0,589 (1 - N_{NaCl})^{2,09}, \qquad (30$$

где f_{NaCl} — коэффициент активности NaCl при 800° С; N_{NaCl} — мольна доля NaCl в смеси.

В табл. 1 собраны логарифмы коэффициентов активности и логариф мы активностей для соответствующих смесей, применявшихся при ис следованиях, где N_{NaCl} — мольная доля NaCl в смеси с $CaCl_2$, f_{NaCl} — коэффициент активности, вычисленной по формуле (30), a_{NaCl} — соответ ствующие активности в смеси.

Проинтегрировав уравнение Гиббса — Дюгема, по методу Крупковског можно (опираясь на уравнение (30)) определить зависимость $\lg f_{CaCl_2}$ о мольной доли NaCl в смеси с $CaCl_2$. Эта зависимость выражается сле дующим уравнением:

$$\lg f_{CaCl_2} = -0,589 [(1 - N_{NaCl})^{2,09} - 1,917 (1 - N_{NaCl})^{1,19} + 0,9175], \qquad (31$$

где f_{CaCl_2} — коэффициент активности $CaCl_2$ в смеси с NaCl при 800° С N_{NaCl} — мольная доля NaCl.

Зависимость $\lg f_{CaCl}$ от мольной доли $CaCl_2$ в смеси была определен также непосредственным путем на основании результатов измерени

Шолиха и Мэнге. Она выражается уравнением:

$$\lg f_{CaCl_2} = -0,542\,(1 - N_{CaCl_2})^{1,855}, \qquad (32)$$

где N_{CaCl_2} — мольная доля $CaCl_2$ в смеси. Значения активности для применяемых при измерениях концентраций $CaCl_2$, подсчитанные по формулам (31) и (32), показаны в табл. 2. Значения, вычисленные по формуле (31), хорошо совпадают со значениями, вычисленными по формуле (32).

N_{CaCl_2} — мольная доля $CaCl_2$ в смеси с NaCl, f_{CaCl_2} — коэффициент активности, вычисленный по формулам (31) и (32), a_{CaCl_2} — соответствующие активности $CaCl_2$ в смеси, вычисленные на основании коэффициентов из формул (31) и (32).

Таблица 2

N_{CaCl_2}	$\lg f_{CaCl_2}$		$\lg a_{CaCl_2}$	
	по (31)	по (32)	по (31)	по (32)
0,2	—0,3653	—0,3583	—1,0643	—1,0573
0,3	—0,2841	—0,2796	—0,8070	—0,8025
0,4	—0,2111	—0,2102	—0,6090	—0,6081
0,5	—0,1482	—0,1498	—0,4442	—0,4508
0,6	—0,0985	—0,0991	—0,3203	—0,3209
0,7	—0,0542	—0,0581	—0,2091	—0,2130
0,8	—0,0240	—0,0274	—0,1209	—0,1243

Значения логарифма f_{CaCl_2}, полученные при помощи уравнения (31), следует считать более правильными, так как они вычислялись на основании большого количества отдельных измерений, произведенных Шолихом и Мэнгем.

На основании данных из табл. 1 и 2 можно определить зависимость полученных экспериментальным путем потенциалов реакций $Ca^{+} + e \rightarrow Ca$ и $2Na^{+} + e \rightarrow 2Na_2^{+}$ от активности $CaCl_2$ и NaCl. Эти зависимости выражаются следующими уравнениями:

$$E_{Ca^{+} \rightarrow Ca} = \text{const}' + 0,1005 \lg a_{CaCl_2} \qquad (33)$$

$$E_{2Na^{+} \rightarrow Na_2^{+}} = \text{const}'' + 0,234 \lg a_{NaCl}\,. \qquad (34)$$

Угловые коэффициенты полученных эмпирических уравнений (соответственно 0,1005 и 0,234) хорошо совпадают со значениями, вычисленными на основании теоретических зависимостей (27) и (28) (соответственно 0,106 и 0,213). Можно полагать, что это совпадение подтверждает вышеизложенный механизм двух катодных процессов и оправдывает предположения, сделанные при вычислениях.

Вторая остановка выступает на поляризационных кривых как в «свежей» ванне, так и в ваннах, содержащих некоторое количество растворенного металла. Значения потенциалов, отвечающих этим остановкам, передвигаются в направлении возрастающих концентраций $CaCl_2$ от —3,00 до —3,08 V (рис. 5 и 8, кривая 2). На кривой, снятой в случае смеси 20 мол.% NaCl — 80 мол.% $CaCl_2$, эта остановка совпадает с волной восстановления $2Na^{+} \rightarrow Na^{+}_2$.

Третья остановка появляется на кривых при некотором содержании в ванне растворенного металла и на кривых потенциал — время. Потенциал, отвечающий этой остановке, равняется —3,22±0,03 V и не зависит от количественного состава смеси солей.

Принимая во внимание значения потенциалов второй и третьей остановок, мы должны обоим процессам приписать выделение натрия [11]

$$Na_2^+ + e = 2Na\ (г), \qquad (35)$$

$$Na_2^+ + e = 2Na\ (ж). \qquad (36)$$

Оба процесса происходят на электроде, покрывающимся металлом. Состав металлической фазы и потенциал электродов в условиях равновесия, исследованного Лоренцом и Винцером, не зависят от количественного состава соляной фазы. Это подтверждает обнаруженную экспериментально независимость потенциалов выделения от количественного состава смеси.

Учитывая среднее значение потенциала четвертой остановки, мы должны приписать ее процессу

$$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca. \qquad (37)$$

К сожалению, не удалось изучить зависимости потенциала этой реакции от состава смеси.

Процесс восстановления $Ca^{2+} \rightarrow Ca$ происходит при плотности тока, превышающей значение предельного тока ионов Na^+. Так как выделение

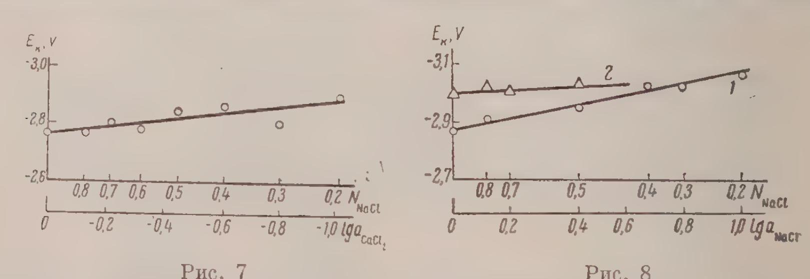


Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. Экспериментально установленная зависимость $E_{Ca^+ \rightarrow Ca} = f\ (\lg a_{CaCl_2})$

Рис. 8. *1* — экспериментально установлена зависимость $E_{2Na^+ \rightarrow Na^+_2} = f\ (\lg a_{NaCl})$; *2* — потенциалы реакции $Na^+ + e \rightarrow Na$ (ж) сходятся с потенциалом реакции $2Na^+ + e \rightarrow Na_2^+$

кальция на катоде нарушает равновесие системы соляной фазы и металлических фаз [2], естественно ожидать, что кальций реагирует вновь с ванной, вытесняя из нее металлический натрий. Возможно, однако, что кальций выделяется только тогда, когда равновесия

$$Ca\ (ж) \rightleftarrows Ca\ (раст) \qquad (38)$$

и (5) еще не установились, и кальций может растворяться в ванне, образуя субсоединение CaCl. На кривых поляризации, снятых для расплава 50 мол.% NaCl и 50 мол.% $CaCl_2$, насыщенного металлом вследствие длительного электролиза (1 А/час), нельзя обнаружить остановку, отвечающую выделению кальция, хотя достигнут предельный ток ионов Na^+ (рис. 6, кривая *1*).

Во всяком случае результаты измерений указывают на возможность выделения кальция в процессе электролиза расплавленной смеси $CaCl_2$—NaCl.

Известный в металлургии факт получения почти чистого натрия в конечном итоге процесса, по-видимому, не исключает возможности выделения кальция. Он может выделяться на катоде по кинетическим причинам; равновесие устанавливается потом вследствие вторичных реакций с расплавом.

Автор выражает благодарность проф. М. Смяловскому за интерес и многочисленные ценные советы при выполнении настоящей работы.

Автор благодарит также проф. А. Крупковского и доц. В. Птака за советы по вопросу о коэффициентах активности.

Выводы

1. По мере увеличения плотности тока на катоде при электролизе расплавленной смеси NaCl — $CaCl_2$ происходят поочередно следующие процессы:

$$Ca^+ + e = Ca;\ 2Na^+ + e = Na_2^+;\ \ Na_2^+ + e = 2Na\ (г);\ Na_2^+ + e = 2Na\ (ж);\ Ca^{2+} + 2e = Ca.$$

2. Сравнение катодной поляризации в ваннах, не содержащих растворенного металла, с поляризацией в ваннах, подвергнутых предварительному электролизу, а также исследование зависимости потенциалов реакции $Ca^+ + e = Ca$ и $2Na^+ + e = Na_2^+$ от активности обоих компонентов смеси ведет к заключениям, согласным с выводами работы [11], касающимися механизма образования субсоединений.

3. В обеих фазах — газообразной и жидкой — натрий выделяется в диапазоне исследованных концентраций (от 20 мол. % $CaCl_2$ до 80 мол. % $CaCl_2$) при потенциале, не зависящем от количественного состава смеси.

4. Поляризационная кривая указывает на возможность выделения на катоде кальция вследствие реакции $Ca^{2+} \rightarrow Ca$ после превышения предельного тока ионов Na^+ по крайней мере в условиях, когда ванна не насыщена металлом.

Горно-металлургическая академия
Краков, Польша

Поступила
27.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Lorenz, R. Winzer, Z. anorgan. und allgem. Chem. 179, 281, 1929.
2. R. Lorenz, R. Winzer, Z. anorgan. und allgem. Chem., 181, 193 1929.
3. K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Stuttgart, 1933, т. VI, стр. 602.
4. F. E. E. Lamplough, Proc. Cambridge Philos. Soc., 16, 193, 1911.
5. K. Scholich, Neues Jahr. Min. Geolog., Beil., Bd. 43, 251, 1920.
6. G. Sato, T. Amano, Kiuzokuno Kenkyu, 11, 305, 1934. Chem. Abstr. 28, 5744⁸, 1934.
7. А. Г. Бергман, С. П. Павленко, Докл. АН СССР, 27, 972, 1940; Chem. Abstr, 35, 2403⁴, 1941.
8. Э. И. Дергунов, А. Г. Бергман, Докл. АН СССР, 75, 815, 1950.
9. O. Menge, Z. anorgan. Chem., 72, 162, 1911.
10. G. Fuseya, K. Ouchi, J. Electrochem. Soc. Japan, 17, 254, 1949. Цитировано по B. E. Conway, Electrochemical Data, Elsevier P. C., London, 1952.
11. Л. Суский, Журн. физ. химии, 32, 1393, 1958.
12. R. Piontelli, J. chim. phys., 49, C29, 1952.
13. E. Bonnier, Bull. Soc. chim., 21, 1, 1954.
14. L. Suski, Wisdomości Chemiczne, 10, 141, 1956.
15. Л. Суский, Журн. физ. химии, 30, 1855, 1956.
16. G. N. Lewis, M. Randall, Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, New York — London, 1923.
17. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 20, 105, 1946.
18. A. Krupkowski, Bull. Acad. Polon. Sci. et Lettres, Comission Sci. Techn. 1, 15, 1950.
19. J. H. Hildebrand, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 13, 267, 1927.
20. J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 51, 66, 1929.

THE MECHANISM OF THE CATHODE PROCESS IN THE ELECTROLYSIS OF A FUSED NaCl — $CaCl_2$ MIXTURE ON AN IRON CATHODE

L. Suski (Krakow)

Summary

Based on the hypothesis of the existence of lower valency ions in fused chlorides (11) the mechanism of cathodic processes occurring during the electrolysis of a molten NaCl — $CaCl_2$ mixture has been studied. The potentials of the cathodic reaction $Ca^+ + e = Ca$ and $2Na^+ + e = Na_2^+$ have been theoretically correlated with the activities of $CaCl_2$ and NaCl respectively in the mixture. The activities of the salts were calculated from the phase diagram of the NaCl — $CaCl_2$ system.

The experimental relations $E = f(a)$ are in good agreement with those derived theoretically. The potential of the deposition of liquid sodium on the cathode is constant for all mixtures in the concentration range investigated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 8

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В СПИРТО-БЕНЗОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

В. А. Шушунов и Н. А. Соколов

Изучению различных реакций перекиси бензоила посвящено весьма значительное число исследований. В большей части этих работ ставилась задача выяснения механизма процесса и давалась характеристика образующимся продуктам.

Наиболее обстоятельно изучено разложение перекиси бензоила в бензольных растворах [1—12].

Основными продуктами разложения перекиси бензоила в бензоле являются бензойная кислота, двуокись углерода, дифенил и фенилбензоат [2, 3, 6, 9]. Количественное соотношение этих веществ зависит от условий проведения реакции. Так, с ростом начальной концентрации перекиси увеличивается выход бензойной кислоты и уменьшается выход двуокиси углерода [3, 6]. Повышение температуры реакции всегда сопровождается уменьшением выхода бензойной кислоты [2, 3, 7]. Данные о влиянии температуры на выход двуокиси углерода противоречивы. В некоторых исследованиях [2, 7] обнаружено повышение выхода двуокиси углерода с ростом температуры опытов, в других же работах [3, 9] это не подтверждается.

Кинетика разложения перекиси бензоила в бензоле изучалась многократно [1, 3, 4, 6, 8—12]. Как в более ранних, так и в более поздних работах отмечается сложный характер протекания реакции во времени. Установлено, что разложение перекиси бензоила включает в себя первичную реакцию, которая сводится к спонтанному распаду молекулы перекиси на два свободных радикала [3, 8], и к вторичным реакциям образовавшихся радикалов с молекулами растворителя. Эти вторичные реакции часто сопровождаются образованием новых свободныхе радикалов, которые могут вступать в реакцию с молекулами перекиси, что обуславливает так называемое индуцированное ее разложение. При помощи эффективных ингибиторов [8] установлено, что скорость первичного разложения перекиси бензоила мало зависит от природы растворителя, в то время как скорость индуцированного разложения ее, наоборот, сильно зависит от природы растворителя, а также от концентрации перекиси и присутствия ингибиторов [3, 4, 7, 12]. Было показано [4], что скорость разложения перекиси бензоила может быть выражена следующей приближенной фомулой:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1c + k_2c^{3/2}, \tag{1}$$

где k_1c выражает скорость спонтанного, а $k_2c^{3/2}$ — индуцированного разложения перекиси бензоила.

Из формулы (1) видно, что при достаточно малой концентрации перекиси можно пренебречь вторым членом правой части равенства, но этого нельзя сделать для случая более концентрированных растворов.

Значительно меньше внимания уделялось исследованию разложения перекиси бензоила в спиртовых растворах. До самого последнего времени опубликовано всего лишь несколько работ [2, 5, 7, 13], в которых имеются некоторые сведения, полученные при изучении разложения перекиси бензоила в спиртах. Кроме того, следует отметить также работу Г. А. Разуваева и В. Н. Латяевой [14], в которой изучалось разложение ацетилбензоилперекиси в ряде спиртов, а также работу Караша, Роу и Юри [15], посвященную исследованию разложения перекиси ацетила в спиртах. Результаты этих работ показывают, что разложение ацильных перекисей в спиртах сопровождается более высоким выходом свободных кислот и более низким выходом двуокиси углерода, чем в бензоле. Кроме того, разложение перекиси бензоила сопровождается образованием весьма значительных количеств альдегидов или кетонов за счет дегидрирования соответствующих спиртов.

Методом меченых атомов было показано [15], что первичной атаке спирта радикалами подвергается атом водорода, находящийся в α-положении.

Недостаточно изучено разложение перекиси бензоила в смеси спирта с другими соединениями. Исследовалось разложение в смеси спирта и бензола [16] и спирта и четы

реххлористого углерода [17]. Авторы цитированных работ делают заключение, что в этом случае в реакции принимают участие оба вещества, составляющие растворитель. Однако степень участия каждого компонента смеси в реакции с перекисью бензоила совсем не оценивается.

В данной работе изложены результаты исследования кинетики разложения перекиси бензоила в спирто-бензольных растворах.

Экспериментальная часть *

Исходные вещества. Перекись бензоила очищалась осаждением из раствора в хлороформе метиловым спиртом. В очищенном препарате содержание основного вещества достигало 99%.

Очистка соединений, использованных в качестве растворителя, производилась при помощи общеизвестных методов.

Анализ. Содержание перекиси бензоила в реакционной смеси определялось йодометрическим методом, а бензойной кислоты — титрованием слабым раствором щелочи в присутствии бромтимолсинего как индикатора. Содержание ацетона определялось в растворителе, отогнанном из реакционной смеси, при комнатной температуре и пониженном давлении.

Порядок проведения опытов. В 6—7 ампул наливался раствор перекиси бензоила в количестве 10—15 *мл* в каждую. Для предупреждения реакции во время подготовки опытов раствор заранее охлаждался смесью воды со льдом. Затем содержимое ампул охлаждалось смесью углекислоты со спиртом, и воздух откачивался из ампул до остаточного давления порядка нескольких десятых *мм* рт. ст. После этого ампулы быстро нагревались до комнатной температуры, а затем раствор вновь замораживался. Выделившиеся при этом газы откачивались. Эти операции повторялись последовательно три раза, после чего ампулы запаивались. Все эти операции производились так, что при этом исключалась возможность отгонки растворителя.

Запаянные ампулы погружались в термостат, температура которого изменялась в пределах $\pm 0{,}1°$. Через определенные промежутки времени ампулы последовательно по одной вынимались из термостата, быстро охлаждались, вскрывались и их содержимое анализировалось.

Обсуждение результатов

Уже из предварительных опытов мы убедились, что скорость разложения перекиси бензоила в спирто-бензольных растворах в сильной степени зависит от температуры, природы и концентрации спирта в жидкой смеси. Было обнаружено также, что воспроизводимость результатов опытов существенно зависит от соотношения концентрации спирта и бензола в растворе; чем выше концентрация спирта в растворе, тем хуже воспроизводятся результаты опытов. Для опытов, проведенных в смесях, содержащих больше 90 мол.% спирта, мы не смогли добиться удовлетворительной воспроизводимости; во всех же других случаях результаты опытов воспроизводились вполне удовлетворительно.

Наши опыты проведены в основном с растворами, состоящими из эквимолекулярной смеси соответствующего спирта и бензола. Поэтому в дальнейшем, если не будет отмечено специально, все результаты нашего исследования будут отнесены к жидким смесям такого состава.

Прежде всего мы стремились установить порядок реакции по перекиси. С этой целью были проведены две серии опытов, в которых начальная концентрация перекиси различалась в 10 раз, а в качестве растворителя была использована эквимолекулярная смесь этилового спирта с бензолом. При этом оказалось, что в обоих случаях вполне удовлетворительно соблюдается первый порядок реакции по перекиси бензоила. Результаты таких опытов представлены на рис. 1, из которого видно, что экспериментальные точки располагаются близко от прямой даже в том случае, когда концентрация перекиси в реагирующей смеси различается в 40 раз. Аналогичные данные нами были получены для разложения перекиси бензоила в смесях бензола с другими спиртами. Все это дало нам возможность пользоваться константой скорости реакции первого порядка k в качестве кинетической характеристики суммарного процесса разложения перекиси бензоила в спирто-бензольных растворах.

---

* В проведении эксперимента принимала участие А. И. Попова.

Численное значение константы скорости для каждого отдельного случая мы определяли из наклона прямой, проведенной через экспериментальные точки, нанесенные на график, в координатах lg β и t, где β означает отношение начальной концентрации перекиси c_0 к ее концентрации c ко времени реакции t.

Здесь следует отметить, что в спирто-бензольных растворах перекиси бензоила не соблюдается ранее установленная закономерность, выраженная уравнением (1), неоднократно использованная при исследовании кинетики разложения этой перекиси в растворителях типа углеводородов и галоидозамещенных [4].

Результаты исследования зависимости скорости разложения перекиси бензоила в различных спирто-бензольных растворах от температуры представлены на рис. 2—4.

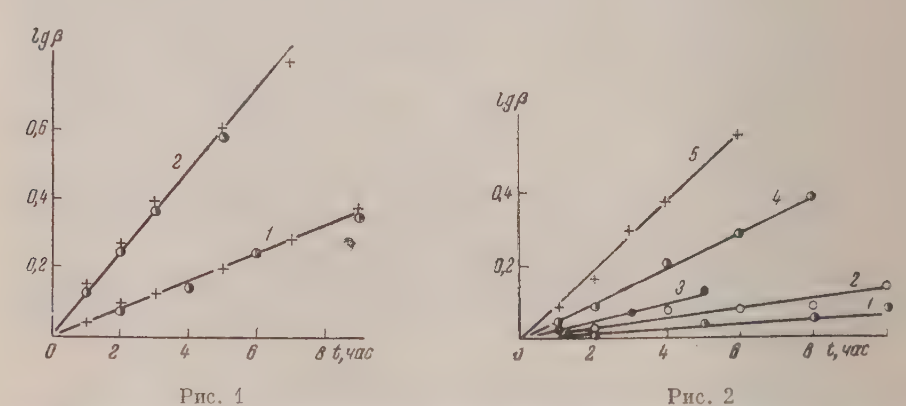


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Разложение перекиси бензоила в смеси бензола с этиловым спиртом при различных начальных концентрациях перекиси. Прямая *1* получена при 60, прямая *2* при 70° С. Крестики соответствуют $c_0 = 0{,}0135$, кружочки $c_0 = 0{,}135$ *моль/л*

Рис. 2. Разложение перекиси бензоила в смеси бензола с метиловым спиртом. Прямые *1*, *2*, *3*, *4*, и *5* получены при 55, 60, 65, 70 и 75° С соответственно; $c_0 = 0{,}0152$ *моль/л*

Из этих рисунков видно, что, во-первых, независимо от температуры вполне удовлетворительно выполняется кинетический закон реакции первого порядка, а, во-вторых, температурный коэффициент скорости разложения перекиси весьма значителен. Последнее особенно отчетливо видно на рис. 5. Из наклона прямых мы вычислили значения кажущейся энергии активации разложения перекиси бензоила в соответствующих растворителях.

Численные значения констант скорости разложения перекиси бензоила в спирто-бензольных растворах и кажущейся энергии активации E этой реакции сведены в табл. 1.

Таблица 1

$t°$, С	Константа скорости $k \cdot 10^4$					
	CH_3OH	C_2H_5OH	*изо*-C_3H_7OH	C_4H_9OH	*втор*-C_4H_9OH	C_2H_5OH *
55	0,45	1,16	2,1	—	—	3,3
60	0,83	2,4	4,2	—	—	5,8
65	1,48	4,1	7,1	—	—	9,6
70	2,95	7,7	11,2	8,2	11,0	17,4
75	5,90	—	—	—	—	—
E, ккал	29,6	28,0	25,3	—	—	24,4

* Серия опытов проведена с жидкой смесью состава $C_6H_6 : C_2H_5OH = 1 : 4$.

Результаты наших опытов (табл. 1) показывают, что при прочих равных условиях перекись бензоила наиболее медленно разлагается в смеси бензола с метиловым спиртом, значительно быстрее в смеси бензола с этиловым или бутиловым спиртом и еще быстрее в смеси бензола с изопропиловым или *втор*-бутиловым спиртом. В той же последовательности происходит понижение кажущейся энергии активации брутто-реакции. Эти закономерности, по нашему мнению, обусловлены различием в энергии связи первичного, вторичного и третичного атома водорода в спирте, что оказывает первостепенное влияние на величину длины цепи исследуемой реакции или, как это принято называть для случая разложения перекисей, на степень ее индуцированного распада.

Таблица 2

Растворитель	$k \cdot 10^7$ сек.$^{-1}$	
	35° C	40° C
Бензол	0,6	1,4
1 моль бензола + 1 моль этилового спирта	0,8	1,6
1 моль бензола + 1 моль изопропилового спирта	0,8	1,8

В дальнейшем ходе исследования нами было установлено также, что скорость разложения перекиси бензоила зависит не только от температуры и природы спирта, но также и от его концентрации в растворе. На рис. 6 изображено несколько прямых, полученных для реакции разложения перекиси бензоила в смеси, состоящей из 1 моля бензола и 4 молей этилового спирта. Прямая *4* на рис. 5 относится к этому же случаю.

Результаты более подробного исследования влияния состава растворителя на константу скорости реакции представлены на рис. 7. Из рисунка видно, что разложение перекиси бензоила в бензоле идет со скоростью

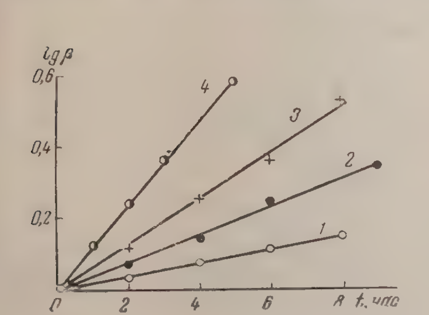


Рис. 3. Разложение перекиси бензоила в смеси бензола с этиловым спиртом. Прямые *1*, *2*, *3* и *4* получены при 55, 60, 65 и 70° C соответственно; $c_0 = 0{,}0135$ *моль/л*

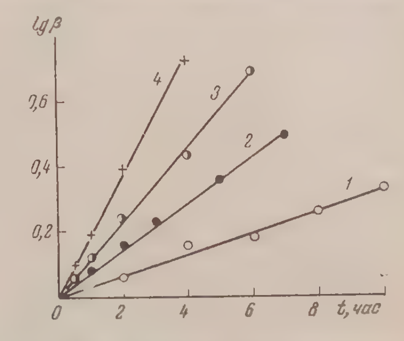


Рис. 4. Разложение перекиси бензоила в смеси бензола с изопропиловым спиртом. Прямые *1*, *2*, *3* и *4* получены при 55, 60, 65 и 70° C соответственно; $c_0 = 0{,}012$ *моль/л*

приблизительно в 27 раз меньшей, чем скорость той же реакции, протекающей в смеси, состоящей из 1 моля бензола и 9 молей этилового спирта. Это значит, что в бензоле степень индуцированного разложения перекиси бензоила во много раз меньше, чем в спирто-бензольных смесях. Следовательно, свободные радикалы, образующиеся при распаде ацильных перекисей, вступают в реакцию преимущественно со спиртом, а не с бензолом.

При разложении перекиси бензоила в спирто-бензольных растворах основными продуктами реакции являются бензойная кислота, двуокись углерода и альдегиды или кетоны. Для количественной характеристики соотношения продуктов реакции в ходе процесса мы провели разложение перекиси бензоила при 70° C в эквимолекулярной смеси изопропи-

лового спирта и бензола. Полученные при этом результаты представлены на рис. 8. Кривая *1* передает падение концентрации перекиси, кривая *2* — рост концентрации ацетона, а кривая *3* — рост концентрации бензойной кислоты в реакционной смеси со временем реакции.

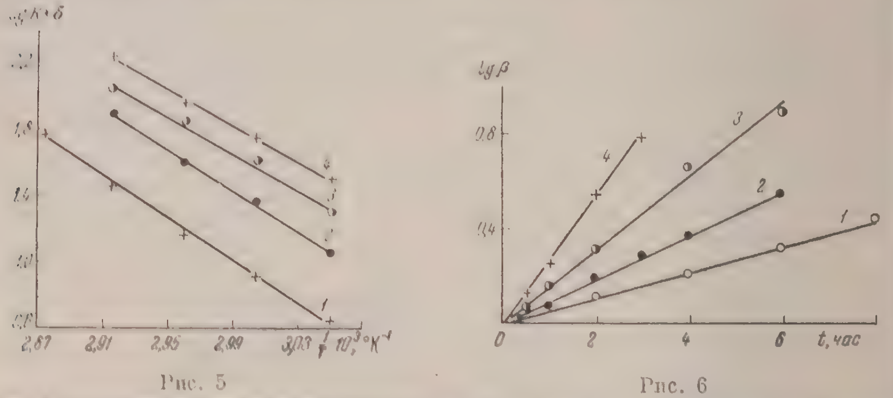


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Зависимость скорости разложения перекиси бензоила от температуры. Прямые *1*, *2*, и *3* соответствуют реакции в метиловом, этиловом и изопропиловом спиртах. Прямая *4* соответствует реакции в смеси 1 моль C_6H_6 + 4 моля C_2H_5OH

Рис. 6. Разложение перекси бензоила в смеси 1 моля бензола и 4 молей этилового спирта. Прямые *1*, *2*, *3* и *4* получены при 55, 60, 65 и 70° С соответственно; $c_0 = 0{,}0135$ *моль/л*

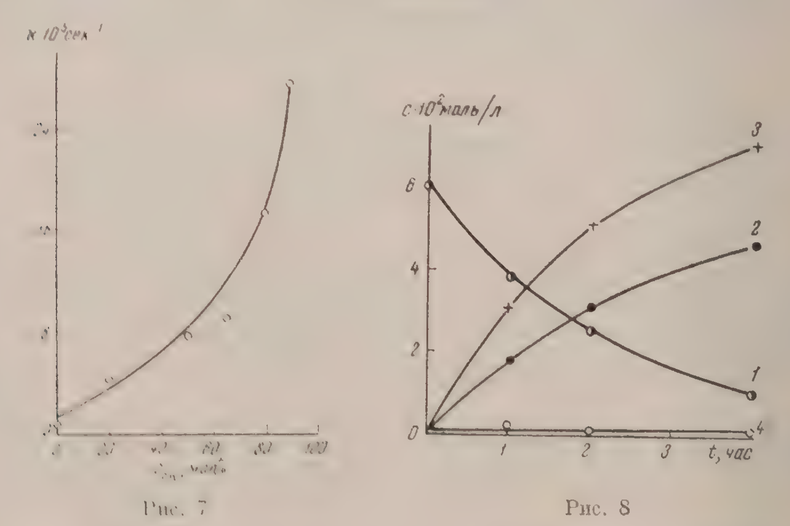


Рис. 7

Рис. 8

Рис. 7. Зависимость константы скорости разложения перекиси бензоила в смеси бензола с этиловым спиртом от состава растворителя. $c_0 = 0{,}0135$ *моль/л*, $T = 70°$ С

Рис. 8. Изменение концентрации продуктов реакции со временем превращения

Наши опыты показывают, что разложение 1 моля перекиси бензоила сопровождается образованием 1,5 моля бензойной кислоты и 0,9 моля ацетона. Эти соотношения со временем реакции изменяются незначительно.

При разложении перекиси бензоила в эквимолекулярной смеси бензола и изопропилового спирта мы не наблюдали образования эфиров, но обнаружили выделение в значительном количестве двуокиси углерода.

Результаты анализа продуктов реакции, а также результаты, полученные при исследовании кинетики разложения перекиси бензоила в спирто-бензольных растворах, дают основание считать, что брутто-процесс осуществляется через следующие возможные основные стадии.

Молекулярный механизм

$$(C_6H_5COO)_2 + RCHOHR' \rightarrow 2C_6H_5COOH + RCOR'. \quad (2)$$

Радикально-цепной механизм

а) Зарождение цепей

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow 2C_6H_5COO^{\cdot}. \quad (3)$$

$$(C_6H_5COO)_2 + RCHOHR' \rightarrow C_6H_5COOH + C_6H_5COO^{\cdot} + RC^{\cdot}OHR'. \quad (4)$$

$$(C_6H_5COO)_2 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5COOH + C_6H_5COO^{\cdot} + C_6H^{\cdot}_5. \quad (5)$$

б) Развитие цепей

$$C_6H_5COO^{\cdot} \rightarrow CO_2 + C_6H^{\cdot}_5. \quad (6)$$

$$RCHOHR' + C_6H_5COO^{\cdot} \rightarrow C_6H_5COOH + RC^{\cdot}OHR'. \quad (7)$$

$$RCHOHR + C_6H_5^{\cdot} \rightarrow C_6H_6 + RC^{\cdot}OHR'. \quad (8)$$

$$(C_6H_5COO)_2 + RC^{\cdot}OHR' \rightarrow C_6H_5COOH + RCOR' + C_6H_5COO. \quad (9)$$

в) Обрыв цепей

$$2RCOHR' \rightarrow RCHOHR' + RCOR'. \quad (10)$$

$$RC^{\cdot}OHR' + C_6H_5COO^{\cdot} \rightarrow RCOR' + C_6H_5COOH. \quad (11)$$

$$RC^{\cdot}OHR' + C_6H^{\cdot}_5 \rightarrow RCOR' + C_6H_6. \quad (12)$$

$$C_6H_5COO^{\cdot} + C_6H^{\cdot}_5 \rightarrow C_6H_5COOC_6H_5. \quad (13)$$

$$2C_6H^{\cdot}_5 \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5. \quad (14)$$

Здесь R и R′— углеводородные радикалы для вторичных спиртов для первичных спиртов R′— атом водорода. С третичными спиртами мы опытов не проводили, так как было установлено [14], что разложение ацильных перекисей в таких растворителях идет во много раз медленнее, чем в растворах первичных и тем более вторичных спиртов.

Чтобы определить скорость бимолекулярной реакции (2), мы провели разложение перекиси бензоила в эквимолекулярной смеси изопропилового спирта и бензола при 70°С в присутствии α,α'-дифенил-β-пикрилгидразина как ингибитора. Его концентрация в этих опытах в два раза превышала начальную концентрацию перекиси. Результаты таких опытов показывают, что концентрация ацетона в реакционной смеси (рис. 8, кривая *4*), образующегося при молекулярном взаимодействии перекиси с изопропиловым спиртом, не изменяется и остается весьма малой даже в течение четырехчасового нагревания раствора. При тех же условиях проведения опыта, но в отсутствие ингибитора, происходит довольно быстрый рост концентрации ацетона (рис. 8, кривая *2*). Эти опыты, в противоположность утверждению С. Р. Рафикова и В. С. Кудиновой [2], весьма убедительно доказывают, что молекулярное превращение перекиси бензоила [реакция (2)] протекает с неизмеримо малой скоростью по сравнению со скоростью ее цепного разложения.

Весьма малая скорость роста концентрации ацетона в реакционной смеси указывает на высокую эффективность α,α'-дифенил-β-пикрилгид-

разила как ингибитора цепной реакции, что в последнее время оспар вается в некоторых работах [18, 19].

Доказав наличие высокой эффективности использованного ингибит ра, мы, пользуясь ранее описанным методом [8], изучили влияние природ растворителя на скорость мономолекулярной реакции распада перекис бензоила. Полученные нами результаты таких опытов сведены в табл.

Как видно из этой таблицы, значение константы скорости реакци (3) мало зависит от природы растворителя, в то время как в отсутстви ингибитора скорость падения концентрации перекиси бензоила в сильно степени зависит от того, в каком растворителе проводится реакция (табл. и рис. 7).

Тот факт, что константа скорости реакции (3) почти не зависит о природы использованных нами растворителей, дает основание утвер дать, что скорость реакций (4) и (5) много меньше скорости реакции (3 Если бы дело обстояло иначе, то обязательно должна была бы обнару житься достаточно отчетливая зависимость скорости убыли концентра ции перекиси бензоила от природы растворителя, так как нами были ис пользованы такие сильно различающиеся по своим химическим сво ствам растворители, как бензол и спирты.

Обрыв цепей, по всей видимости, осуществляется главным образо только в результате двух реакций (10) и (11), так как образовавшийся п реакции (6) фенилрадикал, благодаря своей высокой реакционной способ ности по реакции (8), очень быстро превращается в бензол. Это предпо ложение подтверждается тем, что в продуктах разложения перекиси бен зоила в эквимолекулярной смеси бензола и изопропилового спирта м не обнаружили фенилбензоата. То же самое было установлено при иссле довании реакции разложения ацетилбензоилперекиси в спиртовых раство рах [14]. Кроме того, С. Р. Рафиковым и В. С. Кудиновой [2] был показано, что при разложении перекиси бензоила в этиловом спирте об разуются лишь следы дифенила.

Высокий выход ацетона, образовавшегося из изопропилового спирт при разложении в нем перекиси бензоила, также является подтвержде нием того, что обрыв реакционных цепей в этом случае осуществляетс преимущественно с участием спиртового радикала. Следовательно, в со ответствии с результатами нашего исследования, а также в согласии данными, опубликованными другими авторами, можно сделать заключе ние, что разложение ацильных перекисей осуществляется через спонтан ный распад молекул перекисных соединений (скорость этой стадии очен мало зависит от природы растворителя) и последующее цепное превра щение с участием растворителя. Скорость спонтанного разложения пере кисей в спиртовых растворах (особенно в растворах вторичных спиртов во много раз меньше скорости цепного ее превращения.

Выводы

1. Установлено, что падение концентрации перекиси бензоила при е разложении в спирто-бензольных смесях подчиняется кинетическому закону реакции первого порядка.

2. Скорость такой реакции в сильной степени зависит от состава и природы жидкой смеси, использованной в качестве растворителя.

3. Показано, что скорость спонтанного распада перекиси бензоила не зависит от состава и природы растворителя.

4. Доказано, что реакция перекиси бензоила со спиртами имеет радикально-цепной, но не молекулярный механизм.

5. Энергия активации брутто-реакции зависит от природы и состава растворителя.

Горьковский научно-исследовательский институт химии

Поступила 27.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. . Каменская, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 14, 922, 1940.
2. С. Р. Рафиков, В. С. Кудинова, Докл. АН СССР, 87, 987, 1952.
3. Х. С. Багдасарьян и Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, 27, 420, 1953.
4. K. Nozaki, P. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1686, 1946.
5. P. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2299, 1947.
6. B. Barnett, W. Vaughan, J. Phys., Coloid. Chem., 51, 926, 1947.
7. B. Barnett, W. Vaughan, J. Phys., Colloid Chem., 51, 942, 1947.
8. C. E. Bawn, S. F. Mellish, Trans. Faraday Soc., 347, 1216, 1951.
9. P. Hartman, H. Sellers, D. Turnbull, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2416, 1947.
10. D. E. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1208, 1948.
11. W. E. Cass, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1976, 1946.
12. G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3737, 1950.
13. Г. А. Разуваев, Б. Н. Морыганов и В. А. Степушкина, Ж. общ. химии, 23, 1376, 1953.
14. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Ж. общ. химии, 26, 1986, 1956.
15. M. S. Kharasch, J. L. Rowe, W. H. Urry, J. Organ. Chem., 16, 905, 1951.
16. Б. Н. Морыганов, Ж. общ. химии, 25, 493, 1955.
17. Г. А. Разуваев, Б. Н. Морыганов, А. С. Волкова, Ж. общ. химии, 25, 495, 1955.
18. G. S. Hammond, J. N. Sen, C. E. Booser, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3244, 1955.
19. J. C. Bevington, J. Chem. Soc., 1956, 1127.

THE KINETICS OF BENZOYL PEROXIDE DECOMPOSITION IN ALCOHOL-BENZENE SOLUTIONS

V. A. Shushunov **and** ***N. A. Sokolov*** *(Gorkiĭ)*

Summary

A study has been made of the kinetics of decomposition of benzoyl peroxide in alcohol-benzene mixtures. Under the experimental conditions the reaction is of the first order. The rate and activation energy of the over-all reaction greatly depends upon the nature and composition of the solvent. On the other hand, the rate of spontaneous decomposition of benzoyl peroxide is independent of the solvent. From the experimental results it has been inferred that benzoyl peroxide reacts with alcohols by a radical chain rather than a molecular mechanism.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ ПРИ ПОМОЩИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

А. П. Любимов, В. Я. Зобенс и В. И. Раховский

Управление химическими равновесиями, устанавливающимися при проведении металлургических процессов, требует знания основных термодинамических свойств реагирующих веществ и характеристик процессов. В связи с этим в настоящее время исследование термодинамических параметров металлов и сплавов при высоких температурах в твердом и жидком состоянии является одной из существенных задач теоретической металлургии.

Измерение парциальных давлений паров компонентов в твердом и жидком состоянии является прямым методом определения термодинамических характеристик исследуемых металлических систем. Методы определения парциальных давлений паров основаны на испарении и последующем анализе парообразной фазы исследуемого вещества обычно по конденсату. Наиболее совершенным и производительным методом анализа парообразной фазы в настоящее время является масс-спектрометрический, обладающий рядом достоинств.

Экспериментальная часть

В работе был использован отечественный масс-спектрометр типа МС-1, в конструкцию которого был внесен ряд изменений: была улучшена система фокусировки ионного пучка, градуировка магнитного поля производилась при помощи специального прибора, а также были изменены электронные схемы ряда блоков. Основная трудность определения парциальных давлений паров металлических двойных систем была связана с необходимостью монтажа блока нагрева внутри ионного источника, что было обусловлено малыми парциальными давлениями паров компонентов исследуемых систем. Нагрев металла до температур порядка 1700° K, при необходимости поддержания температуры источника не выше 800° K, в отсутствие принудительного охлаждения, представлял сложную задачу. Вторая основная трудность состояла в том, что исследуемый материал не должен был иметь контакта с нагревающим элементом, так как при высоких температурах взаимодействие материала нагревателя с исследуемым веществом становится заметным. Кроме того, ввиду более высокой температуры самого нагревателя по сравнению с температурой исследуемого вещества, может происходить загрязнение поверхности последнего парами материала нагревателя, что должно было неминуемо сказаться на результатах измерений.

Изложенная задача была решена при помощи следующего устройства (рис. 1). В качестве нагревательного элемента была выбрана вольфрамовая спираль *3*, наматываемая непосредственно на кварцевый тигель *2*. Концы спирали крепили к головкам токоподводящих траверз одного из катодов источника. Тигель с намотанной на него спиралью находился внутри кварцевого цилиндра *4*, который, в свою очередь, вставляли в металлическую оправку *5*, из сплава W-Mo. Оправка имела вид цилиндрика с плотно пригнанной крышкой *1*, в которой было просверлено отверстие. Через отверстие проходил пришлифованный конец кварцевого тигля. Таким образом, спираль оказывалась тщательно скрытой внутри оправки. Последнее обстоятельство имело существенное значение в связи с тем, что при высоких температурах спираль разогревалась до температуры 2200 °K и эмитировала электроны. В тех случаях, когда спираль не была экранирована, эти электроны, проникая в ионную коробку, создавали в ней условия, при которых работа прибора становилась невозможной. Потенциалы нагревателя и ионизирующей коробки были равны. Металлическая оправка крепилась в кварцевой державке *6*, пришлифованный конец которой был сочленен с трубкой газонапуска (рис. 2). В процессе работы была изменена форма ионизирующей коробки: был снят патрубок, служащий для крепления трубки газонапуска, что позволило значительно приблизить тигель нагревателя к ионизирующей коробке.

Избранное центральное расположение тигля нагревателя по отношению к ионизи-ющей коробке имеет ряд преимуществ перед применяемым обычно боковым располо-ением: оно позволяет создать максимальную удаленность нагревателя от прочих ча-тей источника при хорошей тепловой экранировке самого нагревателя; оно позволяет збежать расфокусировки ионного луча, аблюдавшейся при боковом расположении игля; упрощает операцию введения образ-а в тигель и обеспечивает возможность равнительно точной фиксации положения игля относительно ионизирующей короб-и и электронных линз.

Таблица 1

Сплавы Fe-Ni		Сплавы Fe-Co	
Ni, %	Fe, %	Co, %	Fe, %
80	20	75	25
53	47	50	50
32	68	35	65

При выборе металлических систем мы уководствовались следующими соображе-иями: во-первых, было важно, чтобы ком-оненты исследуемых систем обладали воз-ожно более близкими массами и электрон-ыми конфигурациями внешних оболочек; о-вторых, из-за особенностей применяемого расчета мы стремились выбрать компонен-ы, давление паров которых в чистом состоянии отличается по величине не более чем на орядок; в-третьих, интересным представлялось исследовать термодинамические свои-ва металлических систем, лежа-их в основе важнейших техни-еских сплавов и сплавов с осо-ыми физическими свойствами.

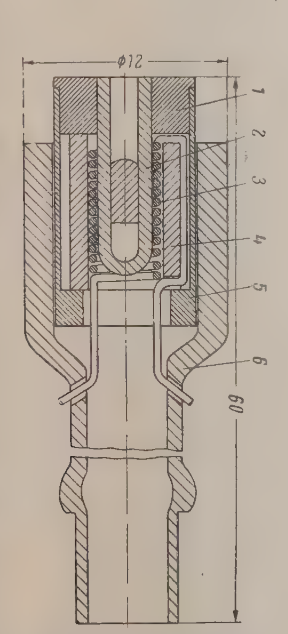


Рис. 1. Схема нагревательного устройства

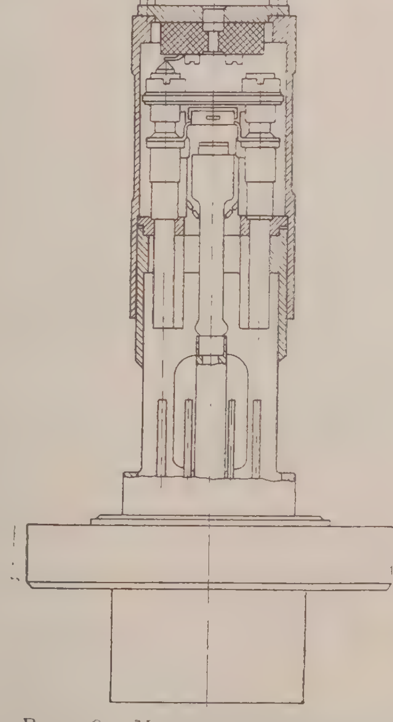


Рис. 2. Монтаж нагревательного устройства в ионном источнике

В связи со всеми вышеуказанными соображениями были выбраны системы Fe — Ni Fe — Co. В качестве исходных компонентов для выплавки образцов исследуемых кон-ентраций были взяты электролитические Fe, Ni и Co. Расчет шихты проводился стехио-етрически. Плавка осуществлялась в вакуумной индукционной печи в алундовых иглях, что позволяло избежать загрязнения металла в процессе плавки, а также до-иться почти полного освобождения металла от газов. Полученные сплавы анализиро-ались химически и спектрально. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Из полученных слитков вытачивались образцы, имевшие форму цилиндра с ридиу-ом основания 0,5—0,4 *мм* и высотой 3—4 *мм*. Для введения образца в тигель нагре-ателя ионный источник снимался с прибора. Вся операция введения образца в тигель анимала в среднем 10—12 мин., после чего ионный источник устанавливался на место и роизводилась откачка прибора. По достижении необходимого вакуума (10^{-6} *мм* рт. ст.) сследуемый металл нагревался и производились определения интенсивностей ионных

токов избранных изотопов компонентов систем. Измерение велось при помощи много шкального вольтметра, стоящего на выходе электрометрического каскада.

Опыты проводились при 1463—1583 и 1703° К. В процессе эксперимента температура задавалась по токовым параметрам тщательно стабилизированного блока нагрева, полученным в результате предварительной градуировки его на вакуумном посту. Точность поддержания температуры составляла ±2° С.

Абсолютная величина ионных токов, определявшаяся в процессе опыта, пропорциональна числу ионов данного изотопа, находящихся в парообразной фазе. В связи с тем что интенсивность ионных лучей измерялась только для некоторых изотопов исследуемых компонентов металлических систем, а для расчета необходимо знание полных интенсивностей для исследуемых компонентов, надлежало произвести соответствующий перерасчет, исходя из изотопного состава компонентов. Для интересующих нас элементов значения процентного содержания изотопов приведены в табл. 2.

Таблица 2*

Изотоп	Содержание, %	Изотоп	Содержание, %	Изотоп	Содержание, %
Fe^{54}_{26}	5,81	Co^{59}_{27}	100	Ni^{58}_{28}	67,76
Fe^{56}_{26}	91,64			Ni^{60}_{28}	26,16
Fe^{57}_{26}	2,21			Ni^{61}_{28}	1,25
Fe^{58}_{26}	0,34			Ni^{62}_{28}	3,66
				Ni^{64}_{28}	1,16

* Взято из [1].

Нами измерялись интенсивности ионных токов следующих изотопов Fe^{56}_{26}, Co^{59}_{27}, Ni^{58}_{28}. Для проверки воспроизводимости результатов был проведен ряд контрольных измерений на образцах с одинаковым содержанием исследуемых компонентов при определенных избранных температурах. Во всех параллельных опытах отношение полных интенсивностей ионных токов имело отклонения, не превышавшие 2%; причем отклонение снижалось до 0,7% при минимальной температуре опыта. В связи с тем что для расчета парциальных давлений паров компонентов необходимо только отношение интенсивностей ионных токов компонентов, соответствующих отношению концентраций компонентов в парообразной фазе, достигнутая точность могла считаться удовлетворительной. Возможность избавиться от необходимости измерения абсолютных значений ионных токов для определения парциальных давлений паров компонентов тем более важна, что это позволяло не стремиться к точной фиксации положения тигля относительно ионизирующей коробки и электронных линз, а также устраняло необходимость предварительной калибровки прибора, что значительно упрощало условия эксперимента.

Для определения парциальных давлений паров было использовано соотношение

$$\ln \frac{P}{\overset{\circ}{p}_A} = \int\limits_{\dot{N}_A = 1}^{\dot{N}_A} \frac{N_A}{\dot{N}_A} d\dot{N}_A - \int\limits_{\dot{N}_B}^{\dot{N}_B} \frac{N_B}{\dot{N}_B} d\dot{N}_B, \qquad (1)$$

полученное из уравнения Гиббса—Дюгема, где P — суммарное давление; $\overset{\circ}{p}_A$ — давление пара чистого компонента A при температуре опыта; N_A и N_B — молярные доли компонентов в сплаве и $\dot{N}_A$ и $\dot{N}_B$ — молярные доли компонентов в парообразной фазе.

Графическое решение интегралов, входящих в уравнение (1), позволяет находить суммарное давление паров компонентов систем над твердым раствором при данной температуре. Необходимое для расчета значение давления пара чистого компонента $\overset{\circ}{p}_A$ (для системы Fe — Ni таким компонентом является Ni, а для системы Fe — Co — Fe) бралось из литературных данных [2]. Зная суммарное давление p по формулам

$$\bar{p}_A = P\dot{N}_A$$
$$\bar{p}_B = P\dot{N}_B \qquad (2)$$

можно было найти парциальные давления паров компонентов обеих систем.

В табл. 3 и 4 приведены экспериментальные данные измерений интенсивности ионных токов (V_{Fe}, V_{Ni}, V_{Co}) для сплавов различных концентраций при различных температурах.

Таблица 3

Ni	N_{Fe}	$V_{Fe^{56}_{26}}$	$V_{Ni^{58}_{28}}$	T, °K
),792	0,208	70	212	1463
),518	0,482	210	205	
),318	0,682	464	194	
),792	0,208	95	1725	1703
),518	0,482	305	1400	
),318	0,682	590	1275	
),792	0,208	140	1650	1583
),518	0,482	335	1390	
),318	0,682	750	1225	

Таблица 4

N_{Co}	N_{Fe}	$V_{Co^{59}_{27}}$	$V_{Fe^{56}_{26}}$	T, °K
0,338	0,662	42,5	146	1463
0,486	0,514	50	192	
0,732	0,268	200	218	
0,338	0,622	190	4640	1583
0,486	0,514	200	980	
0,732	0,268	230	680	
0,338	0,662	875	3250	1703
0,486	0,514	350	3300	
0,732	0,268	45	220	

Таблица 5

Ni						Fe						
N_{Ni}	$\dot{N}_{Ni}$	p_{Ni}	a_{Ni}	γ_{Ni}	$\Delta\overline{F}_{Ni}$	N_{Fe}	$\dot{N}_{Fe}$	p_{Fe}	a_{Fe}	γ_{Fe}	$\Delta\overline{F}_{Fe}$	T, °K
,792	0,818	$6,61\cdot10^{-5}$	0,661	0,835	—1210	0,208	0,182	$1,462\cdot10^{-5}$	0,206	0,99	—4590	1463
,518	0,589	$4,87\cdot10^{-5}$	0,487	0,94	—2090	0,482	0,411	$3,409\cdot10^{-5}$	0,48	0,996	—2630	
,415	0,485	$3,86\cdot10^{-5}$	0,386	0,931	—2760	0,585	0,515	$4,102\cdot10^{-5}$	0,578	0,989	—1595	
,318	0,387	$3,02\cdot10^{-5}$	0,302	0,952	—3480	0,682	0,613	$4,905\cdot10^{-5}$	0,621	0,983	—1073	
,792	0,94	$1,82\cdot10^{-3}$	0,725	0,915	—1015	0,208	0,06	$1,18\cdot10^{-4}$	0,228	1,08	—4660	1583
,683	0,905	$1,622\cdot10^{-3}$	0,647	0,947	—1370	0,311	0,095	$1,68\cdot10^{-4}$	0,324	1,04	—3542	
,518	0,84	$1,201\cdot10^{-3}$	0,503	0,951	—2280	0,482	0,16	$2,42\cdot10^{-4}$	0,469	0,975	—2382	
,478	0,80	$1,14\cdot10^{-3}$	0,454	0,95	—2500	0,522	0,20	$2,69\cdot10^{-4}$	0,519	0,994	—2060	
,407	0,76	$0,985\cdot10^{-3}$	0,392	0,963	—2940	0,593	0,24	$3,09\cdot10^{-4}$	0,597	1,01	—1642	
,318	0,668	$0,745\cdot10^{-3}$	0,297	0,934	—3824	0,682	0,332	$3,49\cdot10^{-4}$	0,674	0,989	—1242	
,792	0,96	$3,9\cdot10^{-2}$	0,78	0,985	—841	0,208	0,04	$1,70\cdot10^{-3}$	0,197	0,945	—5510	1703
,518	0,86	$2,54\cdot10^{-2}$	0,509	0,983	—2338	0,482	0,14	$4,14\cdot10^{-3}$	0,481	1,02	—2479	
,430	0,80	$2,11\cdot10^{-3}$	0,424	0,986	—2911	0,57	0,20	$5,05\cdot10^{-3}$	0,587	1,06	—1810	
,318	0,74	$1,61\cdot10^{-2}$	0,321	1,01	—3840	0,682	0,26	$5,70\cdot10^{-3}$	0,662	0,972	—1398	

Таблица 6

Co						Fe						
N_{Co}	$\dot{N}_{Co}$	p_{Co}	a_{Co}	γ_{Co}	$\Delta\overline{F}_{Co}$	N_{Fe}	$\dot{N}_{Fe}$	p_{Fe}	a_{Fe}	γ_{Fe}	$\Delta\overline{F}_{Fe}$	T, °K
14	0,05	$0,25\cdot10^{-5}$	0,184	1,31	—4940	0,86	0,95	$4,62\cdot10^{-5}$	0,861	1,00	—435	1463
26	0,1	$0,44\cdot10^{-5}$	0,342	1,24	—3280	0,74	0,90	$3,91\cdot10^{-5}$	0,730	0,985	—925	
338	0,145	$0,58\cdot10^{-5}$	0,430	1,26	—2480	0,662	0,855	$3,41\cdot10^{-5}$	0,640	0,964	—1360	
486	0,20	$0,73\cdot10^{-5}$	0,54	1,10	—1810	0,514	0,8	$2,95\cdot10^{-5}$	0,55	1,06	—1740	
732	0,363	$1,04\cdot10^{-5}$	0,765	1,04	—784	0,268	0,637	$1,65\cdot10^{-5}$	0,31	1,15	—3430	
85	0,50	$1,16\cdot10^{-5}$	0,85	1,00	—463	0,15	0,50	$1,16\cdot10^{-5}$	0,22	1,44	—4460	
25	0,05	$0,38\cdot10^{-4}$	0,26	1,04	—4230	0,75	0,95	$7,15\cdot10^{-4}$	0,72	0,955	—1005	1583
338	0,072	$0,49\cdot10^{-4}$	0,34	1,01	—3390	0,662	0,928	$6,35\cdot10^{-4}$	0,635	0,96	—1430	
54	0,15	$0,79\cdot10^{-4}$	0,55	1,02	—1880	0,46	0,85	$4,48\cdot10^{-4}$	0,45	0,975	—2520	
64	0,20	$0,91\cdot10^{-4}$	0,63	0,98	—1485	0,36	0,80	$3,62\cdot10^{-4}$	0,36	0,98	—3200	
77	0,30	$1,08\cdot10^{-4}$	0,75	0,97	—904	0,23	0,70	$2,50\cdot10^{-4}$	0,25	1,10	—4360	
84	0,40	$1,20\cdot10^{-4}$	0,83	0,99	—581	0,16	0,60	$1,80\cdot10^{-4}$	0,18	1,12	—5300	
20	0,015	$0,13\cdot10^{-3}$	0,22	1,10	—5220	0,80	0,985	$6,67\cdot10^{-3}$	0,78	0,96	—840	1703
30	0,03	$0,17\cdot10^{-3}$	0,28	0,93	—4300	0,70	0,97	$5,82\cdot10^{-3}$	0,68	0,97	—1300	
338	0,048	$0,24\cdot10^{-3}$	0,40	1,05	—3100	0,662	0,952	$4,87\cdot10^{-3}$	0,57	0,92	—1900	
58	0,10	$0,35\cdot10^{-3}$	0,58	1,00	—1840	0,42	0,9	$3,13\cdot10^{-3}$	0,36	0,86	—3460	
732	0,162	$0,45\cdot10^{-3}$	0,75	1,02	—972	0,268	0,838	$2,29\cdot10^{-3}$	0,27	1,01	—4490	
83	0,25	$0,50\cdot10^{-3}$	0,83	1,00	—630	0,17	0,75	$1,47\cdot10^{-3}$	0,18	1,12	—5620	

Значения парциальных давлений паров компонентов обеих систем, ассчитанные по уравнению (1), и значения термодинамических активостей a_i, коэффициентов активности γ_i, и измерений парциальных молярых свободных энергий $\Delta\overline{F}_i$, для систем Fe — Ni, Fe — Co приведены табл. 5 и 6.

Из рассмотрения полученных данных можно заключить, что система e—Ni близка к идеальной в интервале концентрации от 0 до 53%; в

пределах этих концентраций для твердых растворов Fe-Ni хорошо со блюдается закон Рауля. Наличие отклонений от идеальности в области концентрации Ni 80% может быть объяснено наличием ближнего порядка, сохраняющегося при 1463 и 1583° К и исчезающего при 1703° К.

Существование ближнего порядка в сплавах системы Fe—Ni в районе концентраций, близких к пермаллойным, может рассматриваться как проявление наличия «остатков» сверхструктуры Ni_3Fe, что для низких температур отмечалось рядом авторов [3, 4].

Анализ полученных результатов по системе Fe—Co показывает, что система близка к идеальной в интервале 1463—1703° К, причем это приближение тем больше, чем выше температура. Указанное предположение хорошо подтверждается приведенными данными.

Выводы

1. Разработана методика для исследования термодинамических свойств бинарных металлических систем при помощи масс-спектрометра.

2. Исследована двойная система Fe—Ni при 1463, 1583 и 1703° К для молярных концентраций от 0,318 до 0,792 по Ni. Определены парциальные давления паров компонентов системы и вычислены термодинамические активности и другие парциальные термодинамические характеристики. Показано, что система с повышением температуры стремится к идеальной, причем при низких температурах наблюдалось заметное отклонение от идеальности при молярной концентрации 0,792 Ni.

3. Исследована двойная система Fe—Co при 1463, 1583 и 1703° К для молярных концентраций от 0,14 до 0,83 по Co. Определены парциальные давления паров компонентов системы, вычислены термодинамические активности и другие парциальные термодинамические характеристики. Показано, что система близка к идеальной во всем интервале концентраций и температур.

Институт стали
им. И. В. Сталина
Москва

Поступила
12.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Сэгрэ, Экспериментальная ядерная физика,
2. M. L. Jonston, A. Marschall, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1382, 1940.
3. O. Kälbüch, Ark, Mat. Astr. Fys., 34, B (17), 1, 1942.
4. Джоссо, Структура и магнитные свойства сплавов, близких к Ni_3Fe, Тр. гренобльской конференции, 1951.

A MASS SPECTROMETRIC DETERMINATION OF THE THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF BINARY METALLIC SYSTEMS

***A. P. Lyubimov, V. Ya. Zobens* and *V. I. Rakhovsky* (*Moscow*)**

Summary

A new method has been described for determining the partial vapor pressures of the components of binary metallic systems. The intensity of the ionic currents of the chief isotopes of the components was measured with the aid of an MS-1 type mass spectrometer. The equality of the ratio between the ionic currents of the components and the ratio between the component concentrations permits the determination of the partial vapor pressures of the components, using a transformed Gibbs — Duhem equation. The method was verified on the binary mixtures Fe — Ni and Fe — Co investigated at 1463, 1583 and 1703°. It has been established that the system Fe — Ni deviates a little from Raoult's law in the region of 0.792 molar fractions Ni, whereas the system Fe — Co is close to ideal.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

'. XXXII 1958 № 8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $KCl - RbCl - H_2O$ ПРИ 25°С. I.

А. П. Ратнер и *Л. Л. Макаров*

Исследование системы $KCl - RbCl - H_2O$ при 25° С было проведено Д'Ансом Бушем [1], которые определили состав сосуществующих фаз для восьми точек изо-ермы растворимости и установили наличие непрерывного ряда смешанных кристаллов. другой работе [2] система была более подробно изучена при 100° С. В ряде исследова-ий [3,4] изучались диаграммы плавкости бинарной системы KCl — RbCl.

Нами система $KCl - RbCl - H_2O$ была исследована в связи с проблемой изуче-ия термодинамики твердых растворов замещения. Экспериментальным определениям эплот образования и теоретическим расчетам этих величин посвящено значительное исло работ. Наболее точной теорией можно считать статистическую теорию Васастьер-а [5, 6]. Гови [7] на основании этой теории по формуле IV приближения рассчитал эплоты образования смешанных кристаллов KCl — RbCl и сравнил их с наиболее позд-ими и точными экспериментальными данными [8].

Из данных [7] следует, что проблема определения теплот образования смешанных ристаллов решена успешно. Вместе с этим вопрос об определении свободной энергии бразования смешанных кристаллов остается до сих пор открытым. Экспериментальные рудности здесь вызываются, главным образом, необходимостью определения изменений арциальных свободных энергий (химических потенциалов) компонентов в смешанных ристаллах. Последняя задача, в свою очередь, сводится к определению коэффициен-ов активности компонентов. Непосредственное определение этих величин, как показано критическом обзоре В. А. Рабиновича [9], в нашем конкретном случае пока невозмож-о. Метод Шлезингера [10], на наш взгляд, является недостаточно обоснованным. В по-еднее время представилась возможность строгого определения коэффициентов актив-остей благодаря термодинамическим соотношениям, выведенным в работе А. В. Сто-онкина и М. М. Шульца [11]. Знание величин свободной энергии позволяет по извест-ой формуле термодинамики определить и энтропию образования смешанных кристал-ов.

Теоретическая часть

Термодинамическая теория, описывающая распределение электролита ежду твердой кристаллической и жидкой фазами, была дана А. П. Рат-ером [12, 13]. В качестве основной характеристики распределения ком-онентов между фазами, как и во многих других работах радиохимиков, ринимается коэффициент фракционирования D:

$$D = \frac{x_i^{(т)}}{x_n^{(т)}} \frac{m_n^{(ж)}}{m_i^{(ж)}}, \quad (1)$$

сли $x_i^{(т)} \to 0$,

$$D = \frac{x_i^{(т)} m_n^{(ж)}}{m_i^{(ж)}}, \quad (2)$$

для этого случая

$$D \frac{\gamma_+'^{\nu_+'}}{\gamma_+^{\nu_+}} = \frac{x^{(т)} m_+'^{\nu_+'}}{m_+^{\nu_+}} \frac{\gamma_+'^{\nu_+'}}{\gamma_+^{\nu_+}} = D_0 \quad (3)$$

$$D_0 = \frac{a^{(ж0)'}}{a^{(ж0)}} e^{\frac{\mu_{0т} - \mu_т}{RT}}, \quad (4)$$

где $x^{(т)}$ — молярная доля микрокомпонента в твердой фазе; m_+ и m'_+ — моляльные концентрации ионов микро- и макрокомпонента; γ_+ и γ'_+ — практические коэффициенты активности ионов микро- и макрокомпонента; D — экспериментально определяемый коэффициент фракционирования; D_0 — истинный коэффициент фракционирования, $a^{(жо)}$ и $a^{(жо)'}$ — соответственно растворимости микро- и макрокомпонентов в их чистых водных растворах, выраженные через моляльные активности; $\mu_{0т}$ и $\mu_т$ — химические потенциалы микрокомпонента, соответственно в его чистых кристаллах и в твердом растворе KCl — RbCl при стандартном состоянии.

Соотношения (3) и (4) справедливы только в области растворов, бесконечно разбавленных относительно одного из компонентов.

Целесообразно вывести несколько отличное соотношение, которое было бы применимо для всего интервала концентраций.

Закон распределения Нернста, непосредственно вытекающий из определения химического потенциала и принципа равновесия Гиббса, вне зависимости от выбора стандартных состояний дает

$$\frac{a_i^{(т)}}{a_i^{(ж)}} = \text{const}' = k'_a, \quad (5)$$

аналогично

$$\frac{a_n^{(т)}}{a_n^{(ж)}} = \text{const}'' = k''_a,$$

Отсюда коэффициент фракционирования, выраженный через активности, равен

$$\frac{a_i^{(т)}a_n^{(ж)}}{a_n^{(т)}a_i^{(ж)}} = \text{const}''' = D_0. \quad (6)$$

Выбрать активности оказывается удобным следующим образом. В твердой фазе для любого из компонентов

$$\left.\begin{aligned} a_i^{(т)} &= x_i^{(т)} f_i^{(т)}, \\ \lim_{x_i^{(т)} \to 1} f_i^{(т)} &= 1, \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

и в жидкой фазе

$$\left.\begin{aligned} a_i^{(ж)} &= a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = (a_\pm)^\nu = (m_\pm \gamma_\pm)^\nu, \\ \lim \gamma_\pm^{ж} &= 1 \text{ при } \sum_{i=1} m_i \to 0, \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

где суммирование ведется по всем растворенным компонентам.

Тогда величина D_0 определяется легко

$$D_{i,n}^0 = \frac{a_i^{(т)}}{a_n^{(т)}} \cdot \frac{a_n^{(ж)}}{a_i^{(ж)}} = \frac{a_n^{(жо)}}{a_i^{(жо)}}, \quad (9)$$

и если учесть, что один из ионов является общим, то

$$D_{i,n}^0 = D_{i,n} \frac{f_i^{(т)} \left(\gamma_{\pm n}^{(ж)}\right)^\nu}{f_n^{(т)} \left(\gamma_\pm^{(ж)}\right)^\nu} = \frac{x_i^{(т)} m_n^{(ж)}}{x_n^{(т)} m_i^{(ж)}} \, \frac{f_i^{(т)}}{f_n^{(ж)}} \left(\frac{\gamma_{\pm n}^{(ж)}}{\gamma_{\pm i}^{(ж)}}\right)^\nu, \quad (10)$$

где индексы i и n показывают, по отношению к какому из компонентов определяется коэффициент D. D_0 и в этих уравнениях можно было бы назвать истинным коэффициентом фракционирования, хотя его численная величина отличается от величины D_0 в уравнениях (3) и (4) на экспо-

ненциальный множитель. Соотношения (9) и (10) удобны также и тем, что скрытые в активностях $a_i^{(т)}$ и $a_n^{(т)}$ изменения парциальных свободных энергий имеют вполне реальный физический смысл, чего, однако, нельзя сказать о величине $(\mu_{0т} - \mu_т)$ из уравнения (4), которая соответствует переходу микрокомпонента из чистых кристаллов его соли в некоторое идеализированное стандартное состояние.

Совместное рассмотрение условий термодинамического равновесия Гиббса при изменении состава тройной двухфазной системы по изотерме — изобаре растворимости и условий равновесия каждой из сосуществующих фаз внутри себя позволило А. В. Сторонкину и М. М. Шульцу [11] выявить математическую связь между изменениями химических потенциалов компонентов и их распределением между фазами. Для систем типа $KCl - RbCl - H_2O$, образующих безводные смешанные кристаллы, эти соотношения значительно упрощаются.

Пусть верхние значки (т) и (ж) указывают фазу, а нижние 1, 2 и 3 соответствуют KCl, RbCl, H_2O. Тогда

$$\begin{aligned} d\mu_1 &= d\ln a_1^{(т)} = d\ln a_1^{(ж)} = \frac{x_3^{(ж)} x_2^{(т)}}{x_1^{(т)} x_2^{(ж)} - x_1^{(ж)} x_2^{(т)}}\, d\ln a_3, \\ d\mu_2 &= d\ln a_2^{(т)} = d\ln a_2^{(ж)} = -\frac{x_3^{(ж)} x_1^{(т)}}{x_1^{(т)} x_2^{(ж)} - x_1^{(ж)} x_2^{(т)}}\, d\ln a_3. \end{aligned} \tag{11}$$

Если учесть, что $d\ln a_3 = d\ln p_3$, и ввести ради краткости функцию φ:

$$\varphi = \frac{x_3^{(ж)}}{x_1^{(т)} x_2^{(ж)} - x_1^{(ж)} x_2^{(т)}},$$

то получим следующие соотношения в форме, удобной для расчетов

$$\begin{aligned} d\lg f_{KCl}^{(т)} x_{KCl}^{(т)} &= \varphi(x)\, x_{RbCl}^{(т)}\, d\lg p_{H_2O}, \\ d\lg f_{RbCl}^{(т)} x_{RbCl}^{(т)} &= -\varphi(x)\, x_{KCl}^{(т)}\, d\lg p_{H_2O}. \end{aligned} \tag{12}$$

Для вычисления активностей уравнение (12) необходимо проинтегрировать. Это легко осуществляется графическим методом. Интеграл определяется как площадь, ограниченная подынтегральной функцией $\varphi(x)\, x_i^{(т)}$, осью абсцисс $\lg_{10} p_{H_2O}$ и пределами интегрирования.

Легко показать, что возникающая при пределах неопределенность функций $\varphi(x)\, x_i^{(т)}$ типа $0/0$ легко раскрывается, если имеются опытные данные по распределению компонентов системы в условиях, когда концентрация одного из них близка к нулю. При этом получаются вполне конечные значения

$$\left.\begin{aligned} \lim_{\substack{m_{RbCl}^{(т)} \to 0 \\ x_{RbCl}^{(ж)} \to 0}} [\varphi(x)\, x_{RbCl}^{(т)}] &= \frac{x_{H_2O}^{(ж)}}{x_{KCl}^{(ж0)} \left(\dfrac{1}{D_{Rb,\,KCl}} - 1\right)}, \\ \lim_{\substack{x_{KCl}^{(т)} \to 0 \\ m_{KCl}^{(ж)} \to 0}} [-\varphi(x)\, x_{KCl}^{(т)}] &= \frac{x_{H_2O}^{(ж)}}{x_{RbCl}^{(ж0)} \left(\dfrac{1}{D_{K,\,RbCl}} - 1\right)}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

В некоторых случаях, особенно в системах, где наблюдается экстремум давления, знание предельных величин $\varphi(x)\, x_i^{(т)}$ оказывается совершенно необходимым.

Активности электролитов в водной фазе легко рассчитываются, если известны их активные растворимости $a_i^{(\text{жо})} = (a_{\pm}^{(\text{жо})})^2$.

Свободная энергия образования вычисляется по формуле

$$\Delta\Phi_x = x_{\text{KCl}}^{(\text{т})}\,\Delta\mu_{\text{KCl}} + x_{\text{RbCl}}^{(\text{т})}\Delta\mu_{\text{RbCl}}. \qquad (14)$$

Таким образом для термодинамических расчетов избранной системы необходимо было возможно более подробное исследование распределения компонентов между фазами и измерение упругости паров воды над соответствующими растворами.

Экспериментальная часть

Изучение изотермы растворимости KCl — RbCl — H_2O при 25° C. В работе был использован заводской реактив $RbNO_3$, который с целью очистки и переведения в хлорид растворялся в дестиллированной воде и осаждался в виде $RbClO_4$ Осадок промывался разбавленным раствором $HClO_4$, переносился в фарфоровый тигель, сушился до удаления влаги, после чего прокаливался до плавления и полного удаления кислорода, образующегося по реакции

$$RbClO_4 \rightarrow RbCl + 2O_2.$$

Полученный RbCl перекристаллизовывался из дважды дестиллированной воды и проверялся на чистоту аргентометрически. Анализы показали, что конечные препараты содержали не более 0,1% примесей. В качестве метода анализа был применен метод радиометрического определения RbCl по радиоактивному изотопу Rb^{86}, заранее добавляемому к препапарту RbCl. Содержание KCl определялось по разности. Смешение неактивной соли с препаратом Rb^{86} производилось путем полного растворения солей и последующего высаливания спиртом. Смешение велось с таким расчетом, чтобы удельная активность составляла около 4000 *имп/мин./г.* RbCl. Затем приготавливались два стандарта Rb^{86} активностью около 2500 и 3500 *имп/мин.* Применением стандартов решалось сразу несколько задач. Во-первых, результаты измерений выражались по отношению к стандартам и таким образом автоматически учитывался распад Rb^{86} (удельная активность, выраженная по отношению к стандартам Rb^{86}, во времени не менялась). Во-вторых, сравнение стандартов Rb^{86} со стандартом долгоживущего Co^{60} позволяло контролировать радиохимическую чистоту Rb^{86}. В-третьих, следя за степенью сохранения постоянства отношения активностей стандартов во времени, можно было оценивать степень надежности результатов анализа. Все измерения активностей производились в жидкостных кюветах на γ-счетчиках, что позволило исключить влияние на счетность препаратов изменения плотности измеряемых растворов. Наконец, укажем, что измерения всех препаратов велись в одной кювете. Это освободило от необходимости введения пересчетных коэффициентов.

До начала работ был поставлен целый ряд опытов с целью изучить, как распределяется добавленный изотоп Rb^{86} между растворенной и осажденной частями RbCl. Удельные активности, определенные по твердой и по жидкой фазам, в случае радиоактивной чистоты Rb^{86} и химической чистоты RbCl должны быть равными.

Опыт показал, что отношение этих величин весьма близко к единице, что иллюстрирует табл. 1.

Таблица 1

Препарат RbCl	Удельная активность α					
	по стандарту 1			по стандарту 2		
	в растворе $\alpha^{(\text{ж})}$	в осадке $\alpha^{(\text{т})}$	$\frac{\alpha^{(\text{т})}}{\alpha^{(\text{ж})}}$	в растворе $\alpha^{(\text{ж})}$	в осадке $\alpha^{(\text{т})}$	$\frac{\alpha^{(\text{т})}}{\alpha^{(\text{ж})}}$
1	2,764	2,755	0,996	1,486	1,480	0,996
2	3,295	3,300	1,005	3,965	3,960	0,999

При работе с K^{42} методика была аналогичная.

Изучение распределения компонентов проводилось во всем интервале соотношений между концентрациями: от микроконцентраций RbCl до микроконцентраций KCl. Во всех случаях, когда соотношение между коли-

чествами RbCl и KCl были соизмеримы, применялся метод остатков Скрейнемакерса. Вопрос о путях достижения термодинамического равновесия неоднократно обсуждался в литературе. Нам кажется вполне надежным метод изотермического снятия пересыщения с последующим интенсивным перемешиванием раствора с осадком в течение 10 час. Как показали работы В. Г. Хлопина и его школы [14], а также Г. И. Горштейна и Н. И. Силантьевой [15—17], этот метод дает надежные результаты и в практически удобный срок.

Подобранные навески растворялись в пробирке объемом около 80 *мл* при нагревании на водяной бане. Пробирка переносилась в термостат (25±0,01° С) и выдерживалась в спокойном состоянии в течение 5—10 мин. После этого пробка открывалась, вставлялась винтовая мешалка (иногда через ртутный затвор) и проба подвергалась перемешиванию при скорости ~ 700 об./мин. При этом всегда уделялось большое внимание тому, чтобы пересыщение снималось только после начала перемешивания. Опыты показали, что в данной системе равновесие устанавливается уже за 2 часа, и последующее перемешивание в течение 5 суток не изменило состава сосуществующих фаз.

После прекращения перемешивания, длившегося обычно в течение 10 час., раствор отстаивался, и из него отбирались две пробы для анализа. Пробы раствора выпаривались в стеклянных бюксах под инфракрасной лампой, после чего солевой остаток прокаливался до постоянного веса при 200° С. При конечном взвешивании определялись количество воды и вес суммы солей. Затем солевой остаток растворялся в дестиллированной воде, переносился в кювету и измерялся на γ счетчике одновременно со стандартами из Rb^{86}. По относительной активности легко вычислялось количество RbCl, после чего состав раствора определялся совершенно однозначно. Остальная часть раствора и весь осадок выносились на фильтр, раствор отсасывался через воронку Бюхнера, осадок быстро отжимался между листами фильтровальной бумаги и переносился во взвешенный бюкс. Вторичное взвешивание позволяло определить вес влажного осадка, после чего осадок сушился и прокаливался до постоянного веса. Измерение активности производилось в том же порядке, как описано выше. По окончании анализа вносились поправки на маточный раствор и определялся истинный состав твердой фазы.

Примененный метод анализа имеет следующие очевидные преимущества. Во-первых, после завершения анализа препарат полностью и без дополнительной химической обработки возвращается в работу, что особенно ценно при работе с редкими элементами; во-вторых, операции анализа совершенно просты; в-третьих, точность определения RbCl составляет около 0,3—0,5%.

Изучение распределения при предельных концентрациях компонентов проводилось в несколько иных условиях. Учитывалось, что в твердую фазу всегда переходит незначительная доля компонента, присутствующего в малых концентрациях. Растворы готовились высокой удельной активности с таким расчетом, чтобы активность осадка составляла 300—500 имп./мин.

Анализ твердой фазы в этих случаях проводился как по методу Скрейнемакерса, так и путем отмывания осадка от маточного раствора неактивным насыщенным раствором соли макрокомпонента. В том и другом случае результаты анализа хорошо согласуются между собой. В качестве индикаторов применялись изотопы Rb^{86} ($T_{1/2} = 19{,}5$ дня) и K^{42} ($T_{1/2} = 12{,}5$ часа).

На основании результатов анализа вычислялись концентрации компонентов в твердой и в жидкой фазах и определялись значения коэффициента фракционирования D, что представлено в табл. 2. В первую и последнюю строчки таблицы внесены только средние результаты из нескольких опытов, более подробное изложение которых будет дано в одной из следующих статьей.

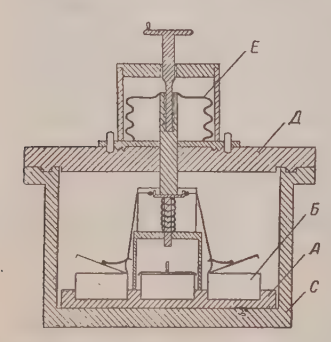
Измерение давления паров воды над водными растворами, насыщенными относительно KCl и RbCl при 25° С. Для измерения давления паров воды был применен изопиестический метод [18, 19], дающий возможность при большой точности эксперимента использовать весьма незначительные количества реактивов. Надежность результатов, получаемых по этому методу, не вызывает сомнения. Это подробно освещено в монографии Харнеда и Оуэна [20]. Принципиальная схема примененного вакуумного эксикатора изображена на рисунке. Более подробное описание работы эксикатора дано в статье [21]. Ряд специально проведенных

Таблица 2

Результаты исследования системы KCl — RbCl — H_2O при 25° С

№ опыта	Состав раствора, *моль*/1000 *г* H_2O			Состав твердой фазы		Коэффициент фракционирования		Метод анализа
	$m_{KCl}^{(ж)}$	$m_{RbCl}^{(ж)}$	$\Sigma m_i^{(ж)}$	$x_{KCl}^{(т)}$	$x_{RbCl}^{(т)}$	$D_{Rb, KCl}$	$D_{K, RbCl}$	
1—10	4,83	10^{-4}	4,83	1,00	10^{-6}	0,210	4,76	По Rb^{86}
11	4,66	0,35	5,01	0,987	0,013	0,168	5,96	
12	4,58	0,49	5,07	0,981	0,019	0,184	5,42	
13	4,56	0,57	5,13	0,978	0,022	0,182	5,49	
14	4,10	1,44	5,54	0,945	0,055	0,166	6,02	
15	4,09	1,46	5,55	0,944	0,056	0,165	6,06	
16	3,80	2,06	5,86	0,925	0,075	0,150	6,67	
17	3,74	2,16	5,90	0,921	0,079	0,148	6,76	
18	3,66	2,60	6,26	0,901	0,099	0,154	6,50	
19	3,46	2,77	6,23	0,886	0,114	0,161	6,21	
20	3,46	2,81	6,27	0,888	0,112	0,155	6,45	
21	3,28	3,17	6,45	0,867	0,133	0,158	6,33	
22	3,08	3,69	6,77	0,807	0,193	0,200	5,00	
23	2,89	4,07	6,96	0,780	0,220	0,201	4,98	
24	2,65	4,62	7,27	0,685	0,315	0,264	3,79	
25	2,60	4,62	7,22	0,672	0,328	0,274	3,65	
26	2,39	5,29	7,68	0,527	0,473	0,405	2,47	
27	2,17	5,52	7,69	0,484	0,516	0,402	2,49	
28	1,90	5,94	7,84	0,342	0,658	0,62	1,61	
29	1,76	6,13	7,89	0 341	0,659	0,56	1,78	
30	1,68	6,18	7,86	0,280	0,720	0,77	1,30	
31	1,55	6,26	7,81	0,267	0,733	0,68	1,47	
32	1,58	6,30	7,88	0,268	0,732	0,67	1,49	
33	1,54	6,36	7,90	0,219	0,781	0,86	1,16	
34	1,04	6,91	7,95	0,154	0,846	0,83	1,21	По K^{42}
35—39	10^{-2}	7,78	7,78	10^{-4}	1,00	1,15	0,865	

опытов показывает, что при высоких концентрациях электролитов изопиестируемые растворы могут быть помещены в стеклянные бюксы, что не снижает точности результатов, но создает значительные удобства при работе. Серебряные бюксы *1* с управляемыми извне крышками при этом применялись для помещения в них стеклянных и для предохранения растворов от попадания частиц масла и воды при сообщении эксикатора с атмосферой. В качестве стандартных применялись растворы NaCl для изопиестирования растворов с активностью воды до 0,750 и растворы $CaCl_2$ при a_{H_2O} 0,750. Погрешность в определении активности воды оценивается в 0,05%, что соответствует погрешности в определении давления $\Delta p_{H_2O} = \pm 0{,}005$ *мм*.



Принципиальная схема вакуумного эксикатора: *1* — серебряный бюкс; *2* — вкладная пластина; *3* — корпус эксикатора; *4* — крышка эксикатора; *5* — сильфонное устройство для закрывания бюксов перед впуском воздуха

В два бюкса отбирались навески стандартных растворов, а в двух других составлялись подходящего состава смеси из KCl, RbCl и H_2O с таким расчетом, чтобы растворы были насыщенными и имели твердую фазу. В этих опытах применялись те же препараты RbCl (Rb^{86}), что и при исследовании распределения. После этого крышки бюксов открывались, воздух из системы эвакуировался, а вакуумный эксикатор термостатировался(25 ± 0,01)° С и подвергался колебательному движению со скоростью 6 колебаний в минуту. Последнее необходимо для осуществления перемешивания растворов и способствует более быстрому установлению равновесия. С той же целью в стеклянные бюксы помещались стеклянные шарики диаметром 5 *мм*. Изопиестическое равновесие (равенство активностей воды во всех растворах) устанавливалось через 3—5 суток. По окончании опыта серебряные бюксы закрывались, система сообщалась с атмосферой и эксикатор открывался. Концентрации стандартных растворов определялись после взвешивания, а анализ исследуемых растворов проводился совершенно так же, как было описано выше.

Таблица 3

Данные по изопиестированию насыщенных растворов KCl—RbCl при 25° C

Состав раствора			Концентрация стандартного раствора		a_{H_2O}	p_{H_2O} *
$m_{KCl}^{(ж)}$	$m_{RbCl}^{(ж)}$	$\Sigma m_i^{(ж)}$	$m_{NaCl}^{(ж)}$	$m_{CaCl_2}^{(ж)}$		
4,83	10^{-4}	4,83	4,232	—	0,8414	19,994*
4,49	0,71	5,20	4,591	—	0,8254	19,613
3,64	2,51	6,15	5,159	—	0,7993	18,993
3,33	3,35	6,68	5,419	2,698	0,7873	18,710
2,90	4,29	7,19	5,682	—	0,7750	18,416
2,92	4,09	7,21	5,710	2,804	0,7740	18,382
2,76	4,45	7,21	—	2,866	0,7656	18,193
2,36	5,15	7,51	—	2,917	0,7593	18,043
1,94	5,88	7,82	—	2,998	0,7496	17,813
1,90	6,04	7,94	—	3,005	0,7490	17,800
1,86	6,21	8,07	—	3,020	0,7470	17,750
0,36	7,45	7,81	—	2,996	0,7500	17,822
10^{-2}	7,78	7,78	—	2,980	0,7515	17,857
10^{-2}	7,78	7,78	—	2,983	0,7512	17,850

* Давление паров над чистой водой принято равным $p^0_{H_2O} = 23{,}763$ *мм* рт. ст. Результаты термодинамических расчетов будут приведены в сообщении 2.

Выводы

Произведено широкое термодинамическое исследование системы KCl—RbCl—H_2O при 25 °C с использованием радиоактивных изотопов Rb^{86} и K^{42}. Исследован состав сосуществующих фаз во всем интервале концентраций компонентов. Изопиестически определены упругости паров воды над насыщенными водными растворами KCl—RbCl при 25° C.

По методу третьего компонента рассчитано изменение химических потенциалов компонентов при изменении состава системы по изотерме растворимости. Вычислена свободная энергия образования смешанных кристаллов KCl—RbCl при 25 °C. Произведен расчет и ряда других термодинамических функций. Полученные результаты позволяют судить о неодинаковом поведении компонентов при образовании смешанных кристаллов. Подтверждены данные других авторов об образовании при 25° C непрерывного ряда смешанных кристаллов KCl—RbCl.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
15.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. I. D'Ans und F. Busch, Z. anorgan. und allgem. Chem., B232, 4, 5337, 1937.
2. С. З. Макаров, Ф. И. Перельман и Т. К. Легкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 2, 227, 1941.
3. А. Жемчужный и Ф. Рамбах, Z. anorg. Chem., 65, 9403, 1910.
4. G. Tamman, W. Krings, Z. anorgan. und allgem. Chem., 130, 229, 1923.
5. J. A. Wasastjerna, Phys., Rev., 55, 986, 1939.
6. J. A. Wasastjerna, Soc., Scient. Fenn. Comment., Phys.,-Math., 15, 1, 1949.
7. V. Hovi, Comment., Phys-Math., 15, № 3, 1951.
8. N. Fontell, V. Hovi, L. Hyvönen, Ann. Acad. Scient. Fenn, A1, № 65, 1949.
9. В. А. Рабинович, Успехи химии, 21, 265, 1952.
10. Н. А. Шлезингер и Ф. П. Зоркин, Ж. физ. химии, 13, 1502, 1939.
11. А. В. Сторонкин, М. М. Шульц, Вестн. ЛГУ, № 11, 193, 1954.
12. А. П. Ратнер, Труды РИАН, 2, 67, 1933.

13. А. П. Ратнер, J. Chem. Phys., 6, 789, 1933.
14. В. Г. Хлопин, Труды РИАН, 4, 34, 1938.
15. Г. И. Горштейн и Н. П. Силантьева, Ж. общ. химии, **23**, 1290, 1953.
16. Г. И. Горштейн и Н. И. Силантьева, Ж. общ. химии, **24**, 29, 1954.
17. Г. И. Горштейн и Н. И. Силантьева, Ж. общ. химии, **24**, 201, 1942.
18. D. A. Sinclair, J. Phys. Chem., **37**, 495, 1933.
19. R. A. Robinson, D. A. Sinclair, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1830, 1934.
20. Г. Харнед и Б. Оуэн, Монография, «Физическая химия растворов электролитов», ИИЛ, 1952.
21. Л. Л. Макаров, К. К. Евстропьев, Ю. Г. Власов, Ж. физ. химии, **32**, 7, 1618, 1958.

A THERMODYNAMIC STUDY OF THE SYSTEM KCl — RbCl — H_2O AT 25° C

A. P. Ratner **and** ***L. L. Makarov*** *(Leningrad)*

Summary

An extensive thermodynamic study of the system KCl — RbCl — H_2O has been made at 25° C, the composition of the coexisting phases being determined over the entire range of component concentrations. The vapor pressure of water over saturated aqueous KCl and RbCl solutions has been determined by an isopiestic method. The changes in the chemical potentials of the components with changes in the composition of the system along the solubility isotherm have been calculated with the aid of the third component method. The free energy of formation of mixed KCl — RbCl crystals at 25° C has been calculated. Calculations have also been made of a number of other thermodynamic functions. The experimental results permitted the conclusion as to the dissimilarity in behavior of the components in the formation of mixed crystals. The data of other investigators concerning the formation at $t = 25°$ of a continuous series of mixed KCl — RbCl crystals have been confirmed. For the chemical analyses use was made of the radioactive tracers Rb^{86} and K^{42}.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ПО МЕЖАТОМНЫМ РАССТОЯНИЯМ

I. СВЯЗИ С — С

А. И. Финкельштейн

Порядком n химической связи будем называть число электронных пар, участвующих в образовании химической связи. Так, порядки связей С—С в молекулах этана, графита, бензола, этилена и ацетилена будут 1, $1^1/_3$, $1^1/_2$, 2 и 3, соответственно. Атом углерода при валентности, равной четырем, может находиться в следующих валентных состояниях [1, 2] sp^3 (тетраэдрическая система связей), sp^2 (плоская система связей) и sp (линейная система связей).

Для обозначения различных типов связей С—С и С—Н будем применять индексы, введенные В. М. Татевским [2] (табл. 1).

В настоящей статье рассматривается вопрос об определении порядка химической связи в углеводородах по данным о межатомных расстояниях.

Полинг и сотрудники [3, 4] откладывая на оси ординат длины связей С—С этана, графита, бензола и этилена, а по оси абсцисс—величины «степени двоесвязанности» $x = n - 1$, получили плавную кривую (рис. 1, кривая *I*).

Полученная зависимость выражена в виде функции:

$$r_e = r_s - (r_s - r_d)\frac{3x}{2x+1}, \qquad (1)$$

где r_e — наблюдаемая длина связи, r_s и r_d — длины одинарной и двойной связей.

Формула (1) получается из потенциальной функции

$$V = \frac{1}{2}(1-x)\,k_s(r-r_s)^2 + \frac{1}{2}\,xk_d\,(r-r_d)^2, \qquad (2)$$

Таблица 1

Состояние гибридизации	Обозначение типа связи	Обозначение межатомного расстояния	Длина одинарной связи, Å
$C_{sp^3} - C_{sp^3}$	σ_{33}	r_{33}	1,54
$C_{sp^2} - C_{sp^3}$	σ_{23}	r_{23}	1,52
$C_{sp^2} - C_{sp^2}$	σ_{22}	r_{22}	1,50
$C_{sp} - C_{sp^3}$	σ_{13}	r_{13}	1,495
$C_{sp} - C_{sp^2}$	σ_{12}	r_{12}	1,475
$C_{sp} - C_{sp}$	σ_{11}	r_{11}	1,45
$C_{sp^3} - H$	σ_3	r_3	1,094
$C_{sp^2} - H$	σ_2	r_2	1,080
$C_{sp} - H$	σ_1	r_1	1,058

где k_s и k_d — упругие постоянные одинарной и двойной связей.

Дифференцируя (2) по r и приравнивая полученное выражение нулю, Полинг и сотрудники получили выражение (1) при предположении $k_d / k_s = 3$. В общем виде, при $k_d / k_s = a$ получаем

$$r = r_s - (r_s - r_d)\frac{ax}{(a-1)\,x+1}. \qquad (3)$$

В. М. Татевский [2] обратил внимание на возможность изменения длины связи при изменении валентного (гибридного) состояния атомов. С этой точки зрения помещение на одной кривой длин связей этилена, графита, бензола и этана — неправильно, так как связь С—С в этане образована атомами, находящимися в другом гибридном состоянии (sp^3).

За длину одинарной связи, образованной атомами в состоянии sp^2, В. М. Татевский принял длину средней связи в бутадиене (кривая *III*,

рис. 1), что равносильно отрицанию уменьшения длины связи при сопряжении [5].

Естественным путем определения длины r_{22} связи σ_{22} является экстраполяция по данным для этилена, бензола и графита. Однако воспользоваться для этой цели уравнением (1) не представляется возможным, так как оно специально подобрано к виду кривой *I* рис. 1.

Легко показать, что в основе потенциальной функции (2) лежит предположение о пропорциональности порядка связи и упругой постоянной. Действительно, дифференцирование (2) дает

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_{r=r_e} = k_e = k_s + x(k_d - k_s). \quad (4)$$

Такая пропорциональность действительно наблюдается [2, 6], но опытные данные дают для величины a значение, близкое к двум [7—9]. Тогда получим

$$r_e = r_s - (r_s - r_d)\frac{2x}{x+1}. \quad (5)$$

Уравнение (5) получено при предположении, что упругие постоянные связей σ_{33} и σ_{22} равны. Непосредственно показать это не представляется возможным, так как реальные связи σ_{22} всегда содержат определенный процент двоесвязанности.

Косвенным подтверждением сделанного здесь предположения является равенство упругих постоянных связей σ_{33} и σ_{23} и σ_3 и σ_2 [6]. Следует отметить, что величина r_e в (3) вообще мало зависит от a.

Подставляя в уравнение (5) опытные величины для этилена ($r_e = 1{,}33$ Å, $x = 1$) и графита ($r_e = 1{,}42$ Å и $x = {}^1/_3$), получаем $r_{22} = 1{,}51$ Å. Использование данных по бензолу ($r_e = 1{,}38$ Å, $x = {}^1/_2$) и этилену дает $r_{22} = 1{,}506$ А.

Для определения величины r_{22} можно также использовать соотношение:

$$n = \text{const}\, k_e, \quad (6)$$

которое эквивалентно (4), в соединении с формулой Бэджера [10, 11]

$$k_e(r_e - d_{ij})^3 = C_{ij}, \quad (7)$$

где d_{ij} и C_{ij} — постоянные величины, определяемые атомами i и j. Интерпретация формулы (7) на основе модельных представлений дана автором [12, 13].

Варшни [14] получил близкое к (7) выражение, полагая, что электроны образуют газ Ферми, и изменения в величинах k_e связаны в основном с силами отталкивания.

Подставляя (6) в (7), получаем

$$n(r_e - d_{ij})^3 = C'_{ij}. \quad (8)$$

Из данных по межатомным расстояниям* для этилена и графита находим $d_{ij} = 0{,}707$ Å и $C_{ij} = 0{,}484$. Определение порядка связи для бензола дает $n = 1{,}52$, что близко к теоретическому значению $n = 1{,}50$.

Экстраполяция по формуле (8) дает для длины связи σ_{22} значение $r_{22} = 1{,}492$ Å.

Оценку величины r_{22} можно провести еще и третьим способом. Если считать, что изменение длин связей r_2 и r_{23} по сравнению с длинами связей r_3 и r_{33} связано с изменением валентного состояния атома углерода,

* В данной работе мы не рассматриваем вопросов, связанных с точностью используемых экспериментальных величин. Уточнение данных по межатомным расстояниям может изменить цифровые результаты, не изменяя существа работы.

...о при изменении валентного состояния второго атома должно наблю-...аться удвоенное уменьшение длины:

$$r_{22} = r_{33} - 2(r_3 - r_2), \tag{9}$$

$$r_{22} = r_{33} - 2(r_{33} - r_{23}). \tag{10}$$

Для выполнения равенств (9) и (10) существенно отсутствие взаимо-...ействия электронов двойной связи с соседними атомами. Это условие ...олжно выполняться для связи σ_2, так как атом водорода имеет один ...лектрон, образующий связь σ_2, и другое взаимодействие затруднено. ...качестве длины связи σ_3 можно взять длину связи С—Н в метане $r_3 = 1{,}094$ Å, длину r_2 можно принять равной 1,080 Å. Подставляя эти ...анные в (10), получаем $r_{22} = 1{,}512$ Å.

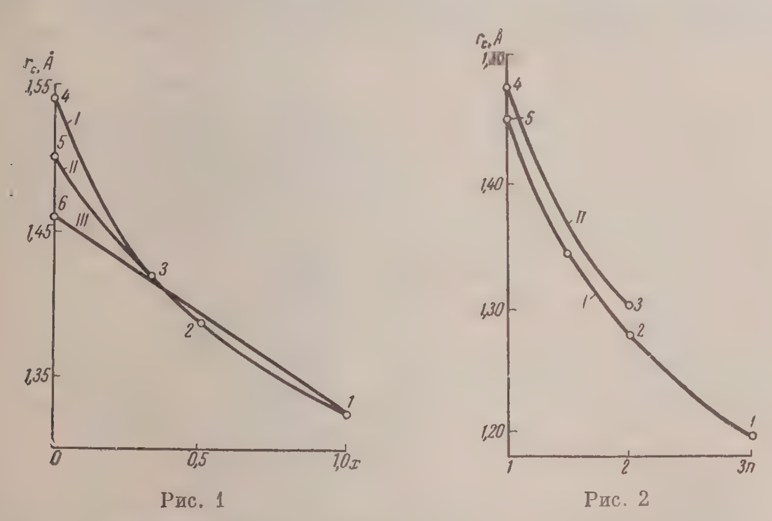


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость между порядком химической связи и межатомным расстоянием: *I* — по Л. Полингу; *II* — кривая для связи $C_{sp^2} - C_{sp^2}$; *III* — по В. М. Татевскому. Длины связей: *1* — этилен; *2* — бензол; *3* — графит; *4* — этан; *5* — средняя связь в бутадиене; *6* — вычисленная длина одинарной связи $C_{sp^2} - C_{sp^2}$

Рис. 2. Изогибридные кривые для связей: *I* — $C_{sp} - C_{sp}$; *II* — $C_{sp} - C_{sp^2}$; *1* — ацетиленовые производные; *2* — недоокись углерода и расчетные данные; *3* — аллен; *4* и *5* — вычисленные длины одинарных связей $C_{sp} - C_{sp}$ и $C_{sp} - C_{sp^2}$ соответственно

Для связей r_{23} нельзя заранее ожидать аддитивности. Однако если ...ля величин r_{33} и r_{23} взять данные, приведенные в работе В. М. Татев-...ского [2] 1,54 и 1,52 Å соответственно, то по (10) для величины r_{22} полу-...чим значение 1,50 Å.

Таким образом различные способы определения дают сходящиеся ...между собой результаты, что подтверждает правильность исходных дан-...ных и позволяет считать величину r_{22} равной $1{,}50 + 0{,}010$ Å. В табл. 2 ...приведены результаты определения степени двоесвязанности по полу-...ченной кривой (рис. 1, кривая *II*). Обозначение дробных порядков связей ...дано по [15].

Обращает на себя внимание, что небольшое увеличение длины двой-...ной связи вызовет такое же изменение степени двоесвязанности, как и ...значительное уменьшение длины одинарной связи. Действительно, из ...уравнения (8) находим

$$\frac{dn}{dr} = -\frac{3C'}{(r_e - d_{ij})^4}. \tag{11}$$

При подстановке в это уравнение данных для связей $r_{22} = 1{,}50$ Å и для двойной связи $r_e = 1{,}33$ Å получаем, что изменяемость двойной связи в пять раз меньше, чем одинарной связи.

Определим длины связей, образуемые атомами углерода в гибридном состоянии sp. Для определения постоянных в формуле (8) возьмем длину тройной связи и длину двойной связи, образуемой атомами углерода в гибридном состоянии sp. Длину тройной связи можно считать равной 1,20 Å [16]. Длину двойной связи ($\sigma + \pi$) можно определить, вычитая из длины связи этилена удвоенную разность между длиной связи этилена и аллена (считая, что переход каждого углеродного атома из состояния sp^2 в состояние sp одинаково изменяет длину связей).

Длина связей С—С в аллене недавно была измерена [24, 25] и оказалась близкой к 1,305 Å. Следовательно, длина двойной связи, образуемой атомами углерода в валентном состоянии sp, должна быть близка к 1,28 Å.

Таблица 2

Формула соединения	Наблюдаемая длина связи, Å		Степень двоесвязанности, %	Литература
$CH_2 \simeq C'H \cdots C' \simeq HCH_2$	CC	1,35	79	[17]
	C′C′	1,46	16	
$C_6'H_5 \cdots C_6H_5$	C′C	1,48	8	[17]
	CC	1,45	20	
$C_6H_5 \cdots C'H \simeq C'H \cdots C_6H_5$	CC	1,35	79	[17]
$HC \cong C' \cdots C' \cong N$	C′C′	1,382	34	[18]
$HC \cong C' \cdots C' \cong CH$	CC	1,379	35	[19]
$(CH_3SO_2)C \cdots C{=}N{-}CH_3$	CC	1,342	72	[20]
$C'H_3 \cdots C \cong C' \cdots C' \cong CH$	C′C′	1,459	15	[21]
	C′C	1,212	$n = 2{,}80$	[21]
	C″C	1,366	42	[21]
$C'H_3 \cdots C \cong CH$	C′C	1,458	15	[22]
$CH_3 \cdots C \cong N$	CC	1,465	11	[23]

Подставляя найденные длины связей в уравнение (8), находим $d_{ij} = 0{,}643$, $C'_{ij} = 0{,}803$ и $r_{11} = 1{,}446$ Å.

Составляя уравнение, аналогичное (9), и считая $r_1 = 1{,}058$ Å, находим $r_{11} = 1{,}456$ Å. В среднем длина одинарной связи σ_{11} равна $r_{11} = 1{,}45$ Å.

Для связей σ_{12}, образованных атомами углерода, один из которых находится в состоянии sp, а другой в состоянии sp^2, можно приближенно взять промежуточное значение по сравнению со связями, оба атома которых находятся в состоянии sp или sp^2.

Графическая зависимость между порядком n связей $C_{sp} - C_{sp}$ и $C_{sp^2} - C_{sp}$ и длиной этих связей дана на рис. 2. Результаты определения по этим кривым степени двоесвязанности приведены в табл. 2.

Рассмотрим взаимодействие тройной связи с соседней одинарной связью (сверхсопряжение) [17].

Предлагаемые М. И. Батуевым [26] в качестве критерия наличия сверхсопряжения колебательные частоты не могут являться таковым, так как определяются не характером отдельной связи, а в значительной степени зависят от всей молекулы.

Более подходящими критериями наличия сверхсопряжения являются упругие постоянные и межатомные расстояния. Однако в последнем случае необходимо учесть влияние изменения валентного (гибридного) состояния. Определим длину одинарной связи r_{13}. Для этого воспользуемся фактом уменьшения длины связей на 0,025 Å при переходе атома углерода из валентного состояния sp^2 в состояние sp. Тогда длину r_{13} найдем, вычитая из r_{23} (1,52 Å) величину 0,025 Å, получим для длины связи $r_{13} = 1{,}495$ Å.

Величину r_{13} можно оценить по длинам связей С—Н, используя очевидное уравнение

$$r_{13} = r_{22} + (r_2 - r_1) - (r_3 - r_2), \qquad (12)$$

что дает $r_{13} = 1{,}493$ Å, совпадающее с ранее полученным. Будем считать стандартной длиной связи $\sigma_{13} - r_{13} = 1{,}495$ Å.

Для оценки степени двоесвязанности по кривой *II* рис. 1 нужно к наблюдаемой длине связи прибавить 0,005 Å. Так, по [19] длина связи С—С ≡ в метилацетилене равна 1,458 ± 0,001 Å, внося поправку +0,005, получаем 1,463Å, что по кривой *II* рис. 1 соответствует степени двоесвязанности 15%.

Таблица 3

Валентное состояние	Радиус связи, Å		
	одинарной	двойной	тройной
C_{sp^3}	0,77	—	—
C_{sp^2}	0,75	0,665	—
C_{sp}	0,725	0,64	0,60

Развитые представления приводят к ряду следствий.

1. Уменьшение длин = С = С = и = С = О, в молекулах бутатриена C_3O_2 и CO_2, по сравнению с длинами >С=О и >С = С< в альдегидах и кетонах и в олефинах, объясняется изменением валентного состояния атома углерода. Объяснение, даваемое этому факту в теории резонанса [17], сводящееся к допущению троесвязанности связей С = С и С = О неудовлетворительно, так как приводит к суммарной валентности углерода больше четырех.

2. Ковалентные радиусы углерода зависят от валентного состояния.

3. Степень двоесвязанности связи ≡С—С≡ равна (табл. 2) в среднем 37%, без учета изменения валентного состояния получаем 60—70%. Степень двоесвязанности связей ⩾С—С⩽ и ⩾С—С≡ приблизительно равна, т. е. степень двоесвязанности зависит от общего числа π-электронов (рис. 3).

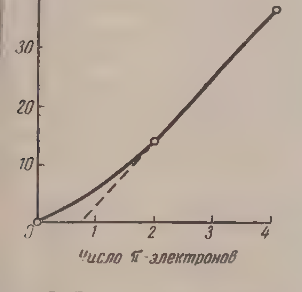


Рис. 3. Зависимость степени двоесвязанности от числа π-электронов, приходящихся на атомы, составляющие связь

Степень двоесвязанности при наличии одного π-электрона должна быть порядка 5—6% по кривой *II* рис. 1, это соответствует уменьшению расстояния на 0,01 Å, что близко к возможной ошибке при оценке межатомного расстояния.

Для сопряжения двойной и тройной связи по кривой рис. 3 двоесвязанность должна быть близкой к 25%. По кривой *II* рис. 2 это должно соответствовать межатомному расстоянию 1,42 Å, что совпадает с принятым для пентен-2-ин-4 [27].

Автор приносит благодарность В. М. Татевскому за критические замечания.

Выводы

1. Показано, что межатомные расстояния в связях С—С зависят от валентного состояния атомов. Определена степень двоесвязанности этих связей в некоторых молекулах.

2. Объяснено уменьшение длин кумулированных связей в C_3O_2 и CO_2.

Дзержинский филиал
государственного Института азотной
промышленности

Поступила
15.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский, Докл. АН СССР, 74, № 2, 1950.
2. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерност в их физико-химических свойствах, Изд-во МГУ, 1953.
3. L. Pauling, L. O. Brockway, J. Y. Beach, J. Amer. Chem. Soc., 57, 270; 1935.
4. L. Pauling, L. O. Brockway, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1223, 1937.
5. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 26, 1527, 1952.
6. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИИЛ, Москва, 195
7. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич в Б. И. Степано Колебания молекул, ГИТТЛ, М.— Л., 1949
8. Л. М. Свердлов, О. Н. Виноходова, Докл. АН СССР 100, 34, 195
9. Л. М. Свердлов и Н. А. Пахомова, Ж. экспер. и теор. физ, 26, 64, 195
10. R. M. Badger, J. Chem. Phys., 2, 128 1934.
11. R. M. Badger, J. Chem. Phys., 3, 758, 1935.
12. А. И. Финкельштейн, Вестн. МГУ, № 3, 41, 1948.
13. А. И. Финкельштейн, Ж. Оптика и спектроскопия, 3, 82, 1957.
14. J. P. Varshni, J. Scient. and Industr. Res., 13, 84, 1954.
15. А. И. Финкельштейн, Ж. физ. химии, 31, 1659.
16. R. Daudel, Bull. Soc. chim. France, № 5, 533, 1953.
17. Д. Уэланд, Теория резонанса, ИИЛ, Москва, 1948.
18. М. Е. Жаботинский, Успехи химии, 24, 730, 1955.
19. G. D. Craine, H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc., 49, 11, 1273.
20. P. J. Wheatley, Acta crystallogr. 7, 68, 1954.
21. G. Heath, L. F. Thomas, E. G. Sherard, J. Sheridan. Disc. Faraday Soc., № 19, 38, 64, 1955.
22. L. F. Thomas, E. J. Sherard, J. Sheridan, Trans. Faraday Soc., 51, 619, 1955.
23. M. D. Danford, R. L. Livingston, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2944, 1955.
24. J. Ovrend, H. W. Thompson, J. Opt. Soc. America, 43, 11, 1056, 1953
25. B. P. Stoicheff, J. Chem. Phys., 22, 345, 1954.
26. М. И. Батуев, Ж. общ. химии, 26, 1888, 1956.
27. R. Williams, J. Chem. Phys., 22, 345, 1954.
28. R. Spurr, V. Schomaker, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2693, 1938.

DETERMINATION OF THE BOND ORDER FROM INTERATOMIC DISTANCES

1. THE C — C BOND

***A. I. Finkelshtein** (Dzerdjinsk)*

Summary

It has been shown that the interatomic distances in C — C bonds depend on the state of hybridization of the valence electrons of atoms involved in the chemical bond. The bond order — length curves for different valence (hybridization) states of the carbon atoms forming the C — C bond have been plotted and the bond order for a number of molecules has been determined.

An explanation has been given for the decrease in the bond lengths of cumulative double bonds and for the difference in the changes in length of simple and double bonds on conjugation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

О ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ СТЕКЛОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Л. И. Видро

В последнее время М. В. Волькенштейном и О. Б. Птицыным [1] предложена релаксационная теория стеклования, которая связывает кинетические свойства системы с температурной зависимостью периода релаксации.

В настоящей работе показано, что, исходя из изложенных в [1] представлений, можно для случая неорганических стекол получить простые соотношения, характеризующие температурную область механического стеклования, используя для этой цели основные положения теории закалки стекла, развитой Г. М. Бартеневым [2, 3] и В. Л. Инденбомом [4].

Рассмотрим так же, как в теории закалки [4], случай образования термопластических напряжений в средней плоскости бесконечной пластины, равномерно охлаждаемой от температуры заведомо большей T_g. Возникающие в этой плоскости термопластические напряжения являются следствием пластической деформации, которая сопутствует релаксации термоупругих напряжений, действующих при охлаждении со стороны наружных застывших слоев стекла. При дальнейшем охлаждении термоупругие $P_{\text{ту}}$ и термопластические $P_{\text{тп}}$ напряжения релаксируют совместно, причем в области верхней границы зоны отжига, где вязкость стекла составляет 10^{12}—10^{13} *пуаз*, релаксация напряжений происходит по линейному закону

$$\tau \frac{dP_{\text{тп}}}{dt} = -(P_{\text{тп}} + P_{\text{ту}}). \quad (1)$$

Интегрируя (1) и полагая, что в начальный момент времени $P_{\text{тп}} = P_{\text{ту}} = 0$, имеем

$$P_{\text{тп}} = -\int_{t_1}^{t} \exp\left(-\int_{t'}^{t} \frac{dt''}{\tau}\right) P_{\text{ту}} \frac{dt'}{\tau}. \quad (2)$$

Для стекол температурная зависимость периода релаксации в рассматриваемой области имеет вид [4, 5]:

$$\tau = \tau_0 \exp N(T_0 - T). \quad (3)$$

Полагая скорость охлаждения $v = -dT/dt$ постоянной и принимая во внимание (3), получим:

$$P_{\text{тп}} = \int_{T_2 \ll T_g}^{T_1 \gg T_g} P_{\text{ту}} F(T)\, dT. \quad (4)$$

$$F(T) = \frac{1}{v\tau} \exp\left(\frac{1}{Nv\tau}\right). \quad (5)$$

При $P_{\text{ту}} = \text{const}$ из (4), (5) легко получить выражение, описывающее форму кривой закалки [4]:

$$P_{\text{тп}} = -P_{\text{ту}}\left[1 - \exp\left(-\frac{1}{Nv\tau}\right)\right].$$

Функция $F(T)$ определяет степень влияния действующих термоупругих напряжений на образование термопластических напряжений в зависимости от состояния стекла при различных температурах. Вид $F(T)$ для нескольких скоростей охлаждения приведен на рис. 1. Область температур, в которой $F(T)$ отлична от нуля, является областью стеклования — переходной между жидким и твердым состоянием. При более высоких температурах период релаксации очень мал, и, что соответствует жидкому состоянию, образующиеся термопластические напряжения немедленно рассеиваются. При низких температурах, наоборот, период релаксации возрастает настолько, что действующие термоупругие напряжения не успевают релаксировать, и, как в твердом теле, термопластические напряжения не образуются совсем. Таким образом, максимум $F(T)$ соответствует той «критической» температуре, начиная с которой при охлаждении свойства твердого состояния проявляются сильнее, чем свойства жидкости. Эту температуру целесообразно принять за точку механического стеклования T_g.

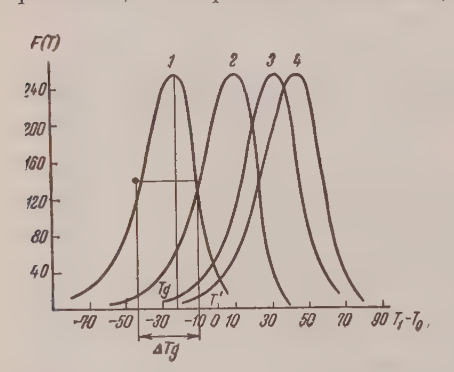


Рис. 1. Зависимость функции влияния $F(T)$ от $T - T_0$. T_0 — температура отжига стекла. Кривые построены при $N = 0{,}07$ и $\tau_0 = 3$ мин., полученных из экспериментальных данных [7] по температурной зависимости времени отжига стекол. Кривые: *1* — $v = 5$ *град/мин*; *2* — $v = 10$ *град/мин*; *3* — $v = 50$ *град/мин*; *4* — $v = 100$ *град/мин*

Приравнивая производную $\partial F(T)/\partial T$, нулю, имеем

$$T_g = T_0 + \frac{\ln N v \tau_0}{N}, \qquad (6)$$

$$F(T_g) = \frac{N}{e} \qquad (7)$$

(e — основание натуральных логарифмов).

Выбранная температура T_0 совпадает с температурой стеклования T_g при выполнении известного [6] условия $\tau_g = \frac{1}{Nv}$, причем постоянная N имеет конкретное значение скорости изменения периода релаксации с температурой. Формула (6) описывает также хорошо известное смещение T_g в сторону высоких температур при увеличении скорости охлаждения.

Величину интервала стеклования можно охарактеризовать «полушириной» функции $F(T)$, определив ее наиболее простым образом. В частности, в качестве полуширины удобно выбрать величину (рис. 1)

$$\Delta T_g = 2{,}82\,(T_g - T'), \qquad (8)$$

где T' — координата точки перегиба правой ветви кривой, для которой выполняется условие $F(T_g) = 1{,}85\,F(T')$. Положение T' легко найти из (5), приравнивая нулю вторую производную $\partial^2 F(T)/\partial T^2$:

$$T' = T_0 + \frac{\ln 2{,}62 N v \tau_0}{N}.$$

Подставив в (8) значения T_g и T', получим

$$\Delta T_g = \frac{2{,}7}{N}, \qquad (9)$$

т. е. для стекол ширина интервала стеклования в той области температур, где выполняется равенство (1), не зависит от скорости охлаждения. При

[эт]ом произведение $F(T_g)\ \Delta T_g = 1$ и равно площади, ограниченной кривой $F(T)$ и осью температур.

Полученные результаты могут быть использованы при построении режимов первичного отжига стеклоизделий [8]. Для практических целей температурная область образования термопластических напряжений может быть принята равной утроенной полуширине функции $F(T)$. В качестве температуры T_0 удобно выбрать верхнюю границу зоны отжига, известную для большинства технических стекол, для которой $\tau_0 = 3$ мин. Величина N зависит от состава стекла и для большинства технических стекол лежит в пределах от 0,06 до 0,12. Ее легко определить, например, измеряя время релаксации напряжений при различных температурах.

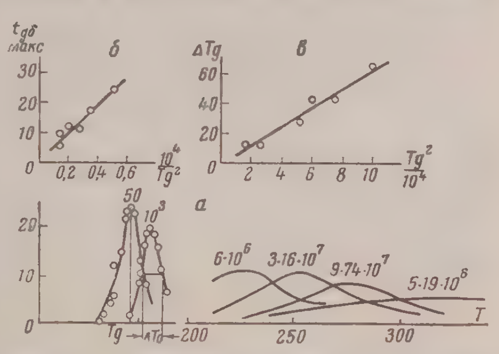


Рис. 2. *а* — температурная зависимость tg δ для изобутилового спирта при различных частотах. Цифры на кривых отвечают частотам переменного напряжения; *б* — зависимость максимума кривых tg δ от температуры; *в* — зависимости полуширины кривых tg δ от температуры

Приведенные выше простые соотношения (7) и (9), по-видимому, могут быть использованы для характеристики области стеклования не только неорганических стекол, но и более широкого класса аморфных веществ.

Температурная зависимость периода релаксации, выполняющаяся для большинства аморфных веществ,

$$\tau = \tau_0 \exp a \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (10)$$

в области температур T, близких к $T_0 = T_g$, может быть аппроксимирована экспонентной (3) при $N = a/T_g^2$ (непосредственная замена (3) на (10) при выводе выражений (4), (5) приводит к интегральной показательной функции).

Подставляя это значение N в (7) и (9), получим

$$F(T_g) = \frac{a}{e} \frac{1}{T_g^2}, \quad (11)$$

$$\Delta T_g = \frac{2{,}7}{a} T_g^2. \quad (12)$$

В отличие от неорганических стекол в этом случае область стеклования при увеличении T_g расширяется, и сам процесс стеклования происходит более плавно. Это связано с тем, что период релаксации (10) при высоких температурах зависит от температуры значительно слабее, чем (3).

Непосредственное экспериментальное определение функции влияния $F(T)$ является затруднительным, так как практически при охлаждении невозможно разделить действующие совместно термоупругие и термопластические напряжения. Однако для проверки приведенных выше соотношений, характеризующих область стеклования, можно воспользоваться известной [9] связью между механической и диэлектрической релаксацией, которые согласно представлениям П. П. Кобеко, обусловлены одним и тем же механизмом смещения молекулярных комплексов.

Принимая во внимание аналогию, которая существует между механизмом образования термопластических напряжений при охлаждении и механизмом чисто релаксационных диэлектрических потерь в полярных диэлектриках при отсутствии сквозной проводимости, можно скорости охлаждения сопоставить частоту электрического поля и использовать

функцию влияния $F(T)$ для характеристики температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. При этом выражения (11) и (12) могут быть использованы для описания известного искажения кривых температурной зависимости tg δ при изменении частоты поля.

В качестве примера на рис. 2, *а* приведена температурная зависимость tg δ для изобутилового спирта, измеренная в большом диапазоне частот [9], на рис. 2, *б* и 2, *в* приведена зависимость максимума кривых и tg δ и полуширины кривых, определенных по формуле (8), от температуры T_g. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые в соответствии с (11) и (12).

К качественно удовлетворительным результатам приводит также интерпретация при помощи (11) и (12) температурной зависимости tg δ глицерина и полигексилметакрилата [9]. Значительные отступления от закономерностей (11) и (12) при использовании их для интерпретации температурной зависимости tg δ аморфных веществ, по-видимому, должны свидетельствовать о добавлении к чисто релаксационным диэлектрическим потерям потерь иного происхождения.

Автор глубоко благодарен В. Л. Инденбому за ценную консультацию и интерес к работе.

Выводы

1. На основе термопластической теории закалки стекла выведены простые соотношения, связывающие ширину интервала стеклования со скоростью изменения периода релаксации внутренних напряжений с температурой и описывающие смещение температуры стеклования T_g в зависимости от скорости охлаждения.

2. Принимая во внимание температурную зависимость периода релаксации, выполняющуюся для большинства аморфных диэлектриков, можно использовать полученные в работе выражения для описания известного изменения формы кривых температурной зависимости tg δ при увеличении частоты переменного поля.

Поступила
16.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицин, Ж. техн. физики, **26**, 10, 1956.
2. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, **60**, 257, 1948.
3. Г. М. Бартенев, Ж. техн. физики, 18, 383, 1948.
4. В. Л. Инденбом, Ж. техн. физики, 24, 5, 1956.
5. А. Н. Даувальтер, Стекольная промышленность, № 1, 1936.
6. Г. М. Бартенев, Стекло и керамика, № 2, 1950.
7. J. Kreidl, Glass Industry, № 5, 1951.
8. Л. И. Видро, М. Н. Горелова, Е. И. Великанова, Стекло и керамика, № 10, 1956.
9. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1957.

ON THE VITRIFICATION TEMPERATURE RANGE OF INORGANIC GLASSES

L. I. Vidro (Saratov)

Summary

Based on the theory of glass tempering simple expressions have been obtained correlating the vitrification temperature T_g and the width of the vitrification range ΔT_g with the rate of change of the relaxation period with the temperature in the upper boundaries of the annealing zone. Bearing in mind the temperature dependence of the relaxation period obeyed by the majority of polar dielectrics, with the aid of the expressions obtained, one can interpret the well known deviation of the curves by the temperature dependence of the tangent of the angle of dielectric relaxation losses with changes in field frequency.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

О СВЯЗИ МЕЖДУ ФОРМОЙ ИЗОТЕРМ-ИЗОБАР ПАРА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ МЕЖДУ СОСУЩЕСТВУЮЩИМИ ФАЗАМИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. РАСТВОР — ИДЕАЛЬНЫЙ ПАР

М. П. Сусарев

При исследовании систем типа раствор — пар существенной задачей, наряду с определением равновесных давлений или температур, является выявление составов сосуществующих фаз. Наличие достаточно подробных данных о составах сосуществующих раствора и пара дают возможность представления и обсуждения термодинамических свойств системы при выражении последних не только через переменные раствора, но с равным правом и через переменные пара.

Подобное обсуждение рационально вести на основе применения дифференциального уравнения сосуществования фаз двухфазной многокомпонентной системы, выведенного А. В. Сторонкиным [1].

В настоящей статье на примере трехкомпонентных систем рассмотрен вопрос о связи формы изотерм-изобар пара с характером распределения компонентов между сосуществующими фазами в системах раствор — идеальный пар.

Обозначив фазой 1 раствор и фазой 2 пар, преобразуем обобщенное уравнение ван-дер-Ваальса

$$\left\{v^{(2)}-v^{(1)}-\sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2)}-x_i^{(1)})\left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)\right\}dp = \\ =\left\{\eta^{(2)}-\eta^{(1)}-\sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2)}-x_i^{(1)})\left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)\right\}dT+\sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2)}-x_i^{(1)})\,D\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right), \quad (1)$$

выбрав за независимые переменные состава молярные доли компонентов в паре $x_i^{(2)}$. Используя последовательно известные соотношения:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}=\mu_i-\mu_n;\ \mu_i=\mu_i(T)+RT\ln p_i;\quad \sum_{i=1}^{n}x_i^{(k)}D\mu_i^{(k)}=0,$$

после некоторых преобразований можно представить последнее слагаемое уравнения (1) следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2)}-x_i^{(1)})\,D^{(2)}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)=-RT\sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{x_i^{(1)}}{x_i^{(2)}}-\frac{x_n^{(1)}}{x_n^{(2)}}\right)dx_i^{(2)}.$$

Учитывая, что для идеального пара в области состояний, далекой от критической, справедливы соотношения:

$$v^{(2)}\gg v^{(1)};\qquad \left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)^{(2)}=0,$$

и используя принятые обозначения:

$$\eta^{(1)} - \eta^{(2)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(1)} - x_i^{(2)}) \left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)^{(2)} = \eta_{21} = \frac{Q_{21}}{T},$$

где η_{21} и Q_{21} — дифференциальная молярная энтропия и, соответственно, теплота образования первой фазы из второй, можно записать уравнение (1) в следующем виде:

$$d \ln p + \frac{Q_{21}}{RT} d \ln T + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{x_i^{(1)}}{x_i^{(2)}} - \frac{x_n^{(1)}}{x_n^{(2)}}\right) dx_i^{(2)} = 0. \quad (2)$$

Для изотермо-изобарических изменений состояния трехкомпонентной системы из (2) следует

$$\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)_{p, T} = -\frac{\dfrac{x_1^{(1)}}{x_1^{(2)}} - \dfrac{x_3^{(1)}}{x_3^{(2)}}}{\dfrac{x_2^{(1)}}{x_2^{(2)}} - \dfrac{x_3^{(1)}}{x_3^{(2)}}}. \quad (3)$$

Как видно из (3), наклон касательной к изотерме-изобаре пара в любой точке последней легко может быть вычислен по величинам концентраций компонентов в сосуществующих фазах. Особенно простой и наглядный характер связи между формой изотермы-изобары пара и распределением компонентов между фазами имеет место для точек изотермы-изобары, отвечающих экстремуму молярной доли какого-либо компонента.

Из (3) следует, что экстремум молярной доли второго компонента ($dx_2^{(2)} / dx_1^{(2)} = 0$) будет иметь место при условии

$$\frac{x_1^{(1)}}{x_1^{(2)}} = \frac{x_3^{(1)}}{x_3^{(2)}}.$$

Экстремум молярной доли третьего компонента ($dx_2^{(2)} / dx_1^{(2)} = -1$) будет иметь место при условии

$$\frac{x_1^{(1)}}{x_1^{(2)}} = \frac{x_2^{(1)}}{x_2^{(2)}}.$$

Экстремум молярной доли первого компонента ($dx_2^{(2)} / dx_1^{(2)} = \pm\infty$) будет иметь место при условии

$$\frac{x_2^{(1)}}{x_2^{(2)}} = \frac{x_3^{(1)}}{x_3^{(2)}}.$$

В каждом случае составы сосуществующих фаз лежат на одной секущей треугольника концентраций. Секущая выходит из вершины, отвечающей тому компоненту, для которого имеет место экстремум молярной доли.

Точками изотерм-изобар пара, для которых имеет место простая связь между составами сосуществующих фаз, являются также точки касания изотерм-изобар секущими, выходящими из вершин треугольника концентраций. Уравнением секущей, выходящей из вершины A_3, являются

$$\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}} = \frac{x_2^{(2)}}{x_1^{(2)}}.$$

В точке касания секущей изотермы-изобары, последняя производная должна быть равна производной (3). Приравнивая правые части, после

[н]екоторых преобразований, получим

$$x_3^{(1)} = x_3^{(2)} .$$

[Н]ода раствор — пар параллельна стороне треугольника составов A_1A_2.

Учитывая произвольность нумерации компонентов, изложенное выше [м]ожно формулировать в следующих положениях.

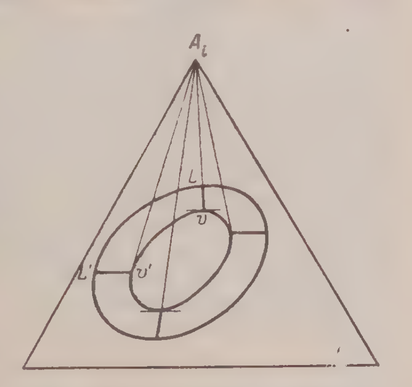
Нода, отвечающая экстремуму молярной доли компонента A_i на изо[т]ерме-изобаре пара, совпадает с секущей треугольника составов, вы[х]одящей из вершины A_i.

Нода, отвечающая точке касания изотермы-изобары пара секущей, [в]ыходящей из вершины A_i, параллельна стороне треугольника соста[в]ов, противолежащей вершине A_i.

На рисунке представлен случай системы с замкнутыми изотермами-[и]зобарами. Внутренняя изотерма-изобара отвечает поверхности пара, [в]нешняя — поверхности жидкости.

Положение нод, изображенных на [р]исунке утолщенными линиями, на[г]лядно иллюстрирует обсуждаемые [с]войства системы.

Соотношение (3) и вытекающие из [н]его следствия могут быть полезны[м]и при построении диаграмм темпера[т]ур кипения и упругости пара трех[к]омпонентных растворов [2], а также [д]ля целей корректировки результатов [э]кспериментальной работы.



Связь между формой изотермы-изобары поверхности пара и направлением нод на треугольнике составов системы раствор — идеальный пар. Нода Lv, отвечающая экстремуму молярной доли компонента A_i на изотерме-изобаре пара, совпадает с секущей A_iv. Нода $L'v'$, отвечающая точке касания изотермы-изобары пара секущей A_iv', параллельна стороне треугольника, противолежащей вершине A_i

В заключение отметим, что вопрос [о] связи между формой изотерм-изобар [п]ара и распределением компонентов [м]ежду сосуществующими фазами [и]меет непосредственную связь с во[п]росом об изменении химических по[т]енциалов и парциальных давлений [к]омпонентов при изотермо-изобариче[с]ком изменении состава, рассмотрен[н]ом в работе А. В. Сторонкина и М. М. Шульца [3]. Если пар подчи[н]яется идеальным законам, то точка [и]зотермы-изобары пара, в которой [м]олярная доля компонента проходит [ч]ерез экстремум, и точка изотермы-изобары раствора, в которой про[х]одит через экстремум химический потенциал данного компонента, [о]твечают сосуществующим фазам. Поэтому исследование закономерностей [и]зменения химических потенциалов компонентов на изотермах-изобарах, [с] одной стороны, и изучение связи между формой изотерм-изобар пара [и] распределением компонентов между фазами—с другой, приводят, есте[с]твенно, к одним и тем же следствиям, устанавливающим связь между [с]оставами сосуществующих раствора и пара в рассматриваемых точках [и]зотерм-изобар.

Выводы

На основе обобщенного уравнения ван-дер-Ваальса получены соотношения и формулированы положения, устанавливающие связь между формой изотерм-изобар пара и распределением компонентов между сосуществующими раствором и идеальным паром.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 19.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сторонкин, Ж. физ. химии, 15, 50, 1941.
2. А. Г. Морачевский, Автореферат диссертации, Изд-во ЛГУ, 1954.
3. А. В. Сторонкин и М. М. Шульц, Вестник ЛГУ 11, 153, 1954.

ON THE RELATION BETWEEN THE SHAPE OF THE VAPOR ISOTHERM-ISOBAR AND THE DISTRIBUTION OF COMPONENTS BETWEEN THE CO-EXISTING PHASES IN TRI-COMPONENT SOLUTION-IDEAL VAPOR SYSTEM

M. P. Susarev (Leningrad)

Summary

Based on the generalized Van der Waals equation the problem has been considered of the relation between the shape of the isotherm-isobar surface of vapor and the distribution of components between the coexisting solution and ideal vapor. The following rules have been formulated establishing the connection between the shape of the vapor isotherm-isobar and the direction of the nodes on the equilibrium diagram of the solution-vapor system:

The node corresponding to the extremum of the molar fraction of the component on the vapor isotherm-isobar coincides with the secant of the composition triangle, issuing from the vertex A_i. The node corresponding to the point of contact of the vapor isotherm-isobar with the secant issuing from the vertex A_i is parallel to the side of the composition triangle opposite the vertex A_i.

The conclusions drawn may be helpful in plotting the boiling point vapor pressure diagrams of tri-component systems as well as for correcting the results of experiments.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУОКИСИ ЦЕРИЯ В ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ И ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА

А. А. Толстопятова и А. А. Баландин

Окись Ce_2O_3 и двуокись церия CeO_2 находят применение в катализе, ольшей частью в виде добавки к катализаторам для самых разнообраз- ных органических реакций.

На двуокиси церия изучалась кинетика дегидрогенизации и дегидратации этило- ого спирта [1]. Окись церия проводит дегидрогенизацию этил- в винилнаф- алин [2]. Двуокись церия является одним из лучших катализаторов — после двуоки- и тория при гидрогенизации CO под высоким давлением с образованием изопарафи- овых углеводородов [3]. Окись церия добавляется к смешанным катализаторам (MgO ZnO) при дегидрогенизации вторичных спиртов в кетоны [4]. При получении стирола егидрогенизацией этилбензола и его алкилзамещенных применяются добавки CeO_2 к кисным катализаторам [5]. Так, например, для дегидрогенизации бутана в бутилен описано применение катализатора, содержащего окись церия [6], а для гидрогенизации высших кетонов — катализатора, содержащего Cu, Co и Ce [7]. Кремер [8] изучала ката- литический распад этилового спирта на окиси церия и на других окислах редко- земельных элементов. Окись или двуокись церия применялась также при изучении многих других реакций (см. обзоры [9,10]).

В настоящей работе исследовались каталитические свойства двуокиси ерия в реакциях дегидрогенизации и дегидратации спиртов гомологи- еского ряда $C_nH_{2n+2}O$ и дегидрогенизации циклогексана.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Опыты проводились в обычной проточной установке. Каталити- еская печь типа Гереуса. Реактор — кварцевая трубка диаметром 22 *мм* — соединя- ась посредством шлифов со стеклянным шприцем, поршень которого опускался автома- ически при помощи синхронного двигателя (СД-2), и с приемником, снабженным об- атным холодильником с водяным охлаждением. Конец кармана хромель-алюминиевой ермопары находился в середине слоя катализатора. Температура катализатора ре- улировалась при помощи терморегулятора с точностью $\pm 0,5°$ и регистрировалась по- енциометром. Объем выделяющегося газа измерялся в газометре с постоянным нижним ровнем с точностью до 0,5 *мл*. Газ анализировался на приборе ВТИ.

Исходные вещества. Циклогексан, т. кип. 81° C; n_D^{20} 1,4266; d_4^{20} **0,7788**. Четиловый спирт, т. кип. 64,7—64,8° C; n_D^{15} 1,3312; d_4^{20} 0,7920. Этиловый спирт 8,8%-ный, т. кип. 78,2° C; n_D^{20} 1,3625; d_4^{20} 0,7880. *н*-Пропиловый спирт, т. кип. 7,2; n_D^{20} 1,3850; d_4^{20} 0,8040. Изопропиловый спирт 99%-ный, т. кип. 81,9°; n_D^{20} 1,3785; $_4^{15}$ 0,7910. Азотнокислый церий 98,9%-ный, других редких земель 1,1%, Fe — 0,00025%.

атализатор. Двуокись церия была получена осаждением при 23° C аммиаком идроокиси церия из азотнокислой соли. Осадок промывался декантацией до отсутст- ия в промывных водах иона NO_3' (дифениламиновая проба): первые три раза—дисти- ированной водой, затем дистиллированной водой, содержащей 1% аммиака, для збежания образования коллоидного раствора. На воздухе трехвалентный церий по- тепенно перешел в четырехвалентный. Осадок сушился в сушильном шкафу при 10° C, затем нагревался в каталитической трубке при 300° C в токе воздуха.

Для работы в каталитическую трубку было помещено 20,5 *г* двуокиси церия, бъем 17 *мл*, длина слоя 11,5 *см*. Электронограмма отработанного катализатора показа- а, что он представляет собой двуокись церия; решетка — кубическая. Из литературы звестно [11], что двуокись церия восстанавливается до окиси при температуре выше 00°. Следовательно, работа производилась только на двуокиси церия.

Методика проведения опытов и способ обработки материала. Спирты подавались в реактор со скоростью 0,18 *мл/мин*, объемная скорость подачи жидкости 0,6 час.$^{-1}$; циклогексан — 0,14 *мл/мин*, объемная скорость 0,5 час.$^{-1}$. Газ для анализа собирался через 10—12 мин. после установления стационарного режима работы. Продолжительность опытов 30—40 мин. Между опытами катализатор регенерировался воздухом.

Кинетические опыты большей частью ставились так, чтобы процент превращения исходного вещества не превышал 25. Ввиду небольшого процента превращения можно порядок реакции приближенно считать нулевым и находить энергии активации ε из скоростей выделения газа: для реакции дегидрогенизации по скорости выделения водорода m_{H_2} *мл/мин* и при дегидратации — по непредельным соединениям $m_{C_nH_{2n}}$ *мл/мин* или, иначе, m_{H_2O}, которые приближенно можно считать константами нулевого порядка. Как видно из рассмотрения большого материала по дегидрогенизации [12], отличие величин m от истинных констант скоростей реакции невелико. Энергии активации ε вычислялись по уравнению Аррениуса

$$\varepsilon = \frac{4,57\,(\lg m_1 - \lg m_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

из экспериментальных значений m_{H_2} и $m_{C_nH_{2n}}$, T — температура в °K. В таблицах указана величина A_1, показывающая, сколько должно было бы выделиться водорода или непредельных углеводородов в миллилитрах в минуту на 1 *мл* катализатора (*мл/мин мл кат*) при 100% превращении спирта или циклогексана. Приведены скорости дегидрогенизации m_{H_2} (*мл/мин мл*) *кат* для спиртов и циклогексана и скорости дегидратации $m_{C_nH_{2n}}$ (*мл/мин мл кат*) для спиртов, найденные экспериментально и вычисленные по уравнению Аррениуса при данном значении энергии активации ε. В таблицах приведены значения логарифма предэкспоненциального члена, вычисленного по формуле $\lg k_0 = \lg m + \frac{\varepsilon}{4,57\,T}$, и обратная величина параметра рассеяния $\varepsilon / \lg k_0$, где для расчета были взяты m_{H_2} и $m_{C_nH_{2n}}$ (*мл/мин мл кат*).

Исследование реакций и величины их энергий активации. Нами найдено, что на двуокиси церия дегидрируются циклогексан и спирты: метиловый, этиловый, *н*-пропиловый. Изопропиловый спирт дегидрируется и одновременно дегидратируется.

Дегидрогенизация циклогексана (табл. 1, рис. 1)

Кинетические опыты проводились в интервале 496—548° С. До и после опыта реакционная система продувалась азотом. В газообраз-

Таблица 1

Дегидрогенизация циклогексана CeO_2

Объем катализатора 17 *мл*. Скорость подачи 0,14 *мл/мин*, $A_1 = 87,1$ *мл/мин*, $A_1 = 5,12$ *мл/мин мл кат*, $\varepsilon_{1,\,H_2} = 32,0$ *ккал/моль*

t, °C	v, *мл/мин* НТD	m_{H_2}, *мл/мин*	m_{H_2}, *мл/мин·мл кат*	Газовый анализ: C_nH_{2n}	CO_2	CO	H_2	C_nH_{2n+2}	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}$	m_{H_2}, вычисл. по $\varepsilon = 32,0$
522	10,7	10,23	0,60	1,2	—	2,0	95,6	2,3	8,58	3,73	0,53
496	5,2	5,05	0,30	0,6	—	1,4	97,1	0,9	8,58	3,73	0,27
530	12,2	11,37	0,67	2,0	0,3	3,5	93,2	1,0	8,55	3,75	0,65
543	15,6	14,70	0,87	2,9	—	2,2	94,3	0,7	8,52	3,76	0,89
538	14,2	13,32	0,78	3,1	0,2	1,7	93,8	1,1	8,53	3,75	0,78
548	18,1	17,21	1,01	2,6	—	1,9	95,1	0,4	8,53	3,75	1,01
521	9,3	8,86	0,52	2,2	—	1,0	95,3	2,4	8,53	3,75	0,52
514	7,5	7,21	0,42	1,7	—	1,2	96,1	1,0	8,52	3,76	0,43
501	5,0	4,85	0,29	0,6	—	0,9	97,1	1,4	8,50	3,77	0,30

Среднее $\lg k_0 = 8,53$; $k_0 = 3,39 \cdot 10^8$; $\varepsilon \lg k \cdot 10^{-3} = 3,75$

ных продуктах в основном обнаружен водород (93,2—97,1%), в небольшом количестве — непредельные углеводороды (0,6—3,1%), окись углерода (0,9—3,5%) и предельные углеводороды (0,4—2,4%). Максимальный процент дегидрогенизации циклогексана при 548° и объемной скорости 0,5 час$^{-1}$ составлял 20. Энергия активации реакции дегидрогенизации ε_{1,H_2} рассчитывалась по количеству водорода, выделившегося в минуту m_{H_2} *мл/мин*; $\varepsilon_{1,H_2} = 32,0$ *ккал/моль*.

Дегидрогенизация метилового спирта (табл. 2, рис. 2)

Дегидрогенизация метилового спирта исследовалась в температурном интервале 289—358° С. В газообразных продуктах было найдено: CO_2 меньше 1%, окиси углерода до 49% и водорода до 60,0%. Разложение метилового спирта можно рассматривать как дегидрирование с образованием водорода и формальдегида, который разлагается с образованием CO и H_2:

$$CH_3OH \rightarrow H_2C = O + H_2;$$

$$H_2C = O \rightarrow CO + H_2.$$

В результате этих реакций в газообразных продуктах соотношение водорода и CO должно быть 2 : 1; при частичном разложении формальдегида это соотношение должно быть больше. В действительности же найдено, что в газообразных продуктах реакции соотношение водорода к CO меньше чем 2 : 1, вследствие побочных реакций. Поэтому мы рассчитывали энергию активации реакции дегидрогенизации метилового спирта при-

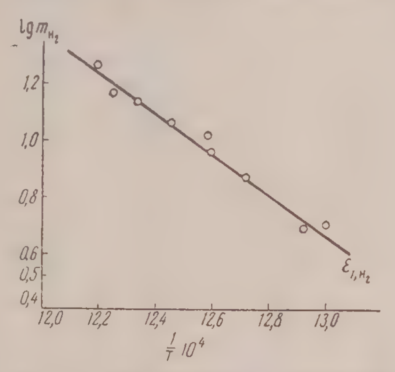


Рис. 1. Дегидрогенизация циклогексана $\varepsilon_{1,\ H_2}$

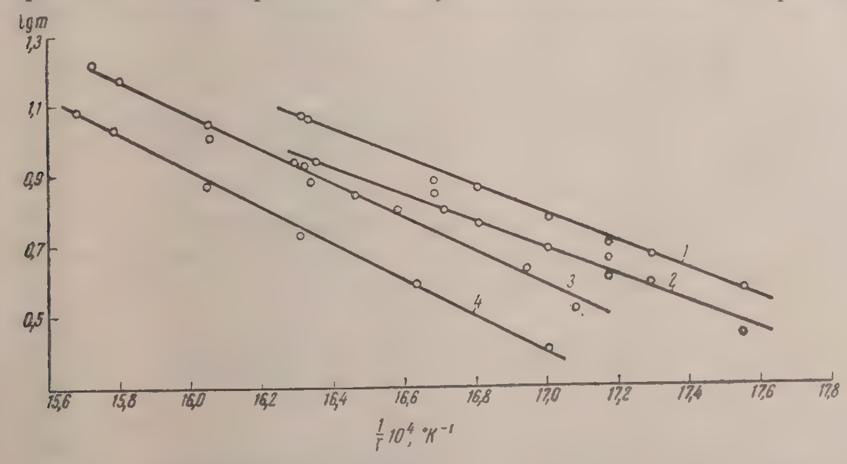


Рис 2. Дегидрогенизация спиртов: метилового *1* — $\varepsilon_{2,\ H_2}$ и *2* — $\varepsilon_{2,\ CO}$; этилового *3* — $\varepsilon_{3,\ H_2}$ и *4* — *н*-пропилового $\varepsilon_{4,\ H_2}$

ближенно — по выделившемуся водороду m_{H_2} *мл/мин* и по окиси углерода m_{CO} *мл/мин*. Энергии активации соответственно равны: $\varepsilon_{2,\ H_2} = 18,4$ и $\varepsilon_{2,\ CO} = 17,8$ *ккал/моль*.

Дегидрогенизация этилового спирта (табл. 3, рис. 2)

Кинетические опыты с этиловым спиртом проводились в интервале температур 311—363°С. В основном происходит реакция дегидрогениза-

Таблица 2

Дегидрогенизация метилового спирта CeO_2

Объем катализатора 17 *мл*, скорость подачи 0,18 *мл/мин*. $A_1 = 5,86$ *мл/мин мл кат*, $A_1=99,5$ *мл/мин*; $\varepsilon_{2,\ H_2}=18,4$ *ккал/моль*, $\varepsilon_{2,\ CO}= 17,8$ *ккал/моль*

t, °C	v, $\frac{мл}{мин}$ НТD	Дегидрогенизация CH_3OH, $\varepsilon_{2,\ H_2} = 18,4$					Дегидрогенизация CH_3OH, $\varepsilon_{2,\ CO} = 17,8$					Газовый анализ		
		m_{H_2}, $\frac{мл}{мин}$	m_{H_2}, $\frac{мл}{мин \cdot мл\ кат}$	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}$	m_{H_2}, вычисл. по $\varepsilon = 18,4$	m_{CO}, $\frac{мл}{мин}$	m_{CO}, $\frac{мл}{мин \cdot мл\ кат}$	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}$	m_{CO}, вычисл. по $\varepsilon = 17,8$	CO_2	CO	H_2
358	36,7	22,40	1,32	6,50	2,83	1,10	13,10	0,77	6,06	2,94	0,79	—	36,0	63,5
326	15,9	7,71	0,45	6,38	2,88	0,49	7,08	0,42	6,12	2,91	0,37	0,4	49,0	51,0
309	11,0	5,72	0,34	6,44	2,86	0,31	4,62	0,27	6,13	2,91	0,24	0,6	42,0	58,0
297	7,2	3,89	0,23	6,42	2,87	0,22	2,75	0,16	6,04	2,95	0,17	1,6	40,4	59,0
315	11,5	6,11	0,36	6,40	2,88	0,37	4,91	0,29	6,08	2,93	0,28	1,0	44,0	55,6
289	4,6	2,35	0,14	6,30	2,92	0,18	1,67	0,10	5,92	3,01	0,14	0,2	40,0	60,0
305	9,1	4,85	0,28	6,43	2,86	0,27	3,92	0,23	6,10	2,92	0,24	0,5	44,5	55,5
325	16,01	8,80	0,52	6,45	2,85	0,48	6,35	0,37	6,09	2,92	0,38	0,4	41,5	58,0
339	21,8	12,20	0,72	6,43	2,86	0,70	8,55	0,50	6,07	2,93	0,50	—	40,9	59,1
339	21,9	12,00	0,71	6,43	2,86	0,68	8,74	0,51	6,07	2,93	0,51	0,2	42,1	57,7
322	13,7	7,10	0,42	6,39	2,88	0,44	5,75	0,34	6,07	2,93	0,34	0,6	44,4	55,0
309	9,6	5,02	0,30	6,39	2,88	0,31	4,03	0,24	6,07	2,93	0,24	1,0	44,6	54,4

Среднее: $\lg k_0 = 6,41$; $k_0 = 2,57 \cdot 10^6$; $\varepsilon/\lg k_0 \cdot 10^{-3} = 2,87$.

Среднее: $\lg k_0 = 6,07$; $k_0 = 1,17 \cdot 10^6$; $\varepsilon/\lg k_0 = 2,93$

Таблица 3

Дегидрогенизация этилового спирта CeO_2

Объем катализатора 17 *мл*. Скорость подачи 0,18 *мл/мин*. $A_1 = 4,07$ *мл/мин мл кат*
$A_1 = 69,2$ *мл/мин*, $\varepsilon_{3,\,H_2} = 21,5$ *ккал/моль*

t, °C	v, *мл/мин* НТD	m_{H_2}, *мл/мин*	m_{H_2}, *мл/мин мл кат*	Газовый анализ					$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}$	m_{H_2}, вычислено по ε=21,5
				CO_2	C_nH_{2n}	CO	H_2	C_nH_{2n+2}			
350	14,8	11,30	0,67	11,4	2,0	6,6	80,4	0,5	7,37	2,92	0,67
363	22,5	16,67	0,98	13,4	4,0	6,5	76,0	0,3	7,46	2,88	0,82
341	11,4	8,87	0,52	10,4	2,6	7,0	81,0	—	7,37	2,92	0,52
317	5,4	4,33	0,25	7,2	3,3	4,7	84,3	0,4	7,38	2,91	0,25
311	4,0	3,30	0,19	6,4	3,1	4,3	86,0	—	7,34	2,93	0,21
330	7,7	6,40	0,38	8,4	2,0	5,0	86,0	—	7,38	2,91	0,38
339	9,7	7,82	0,46	10,0	2,5	4,8	82,7	—	7,35	2,92	0,49
360	19,9	15,10	0,89	14,0	4,0	5,6	76,1	0,4	7,38	2,91	0,89
350	15,0	11,70	0,69	10,9	3,0	6,0	78,9	—	7,39	2,91	0,67
334	8,7	7,10	0,42	7,0	3,2	4,0	85,4	0,3	7,37	2,92	0,43

Среднее $\lg k_0 = 7,38$; $k_0 = 2,4 \cdot 10^{-7}$; $\varepsilon/\lg k_0 \cdot 10^{-3} = 2,91$

ции — водорода в газе найдено до 86%. При этом этиловый спирт частично разлагается с образованием CO до 7% и CO_2 до 14%; кроме того, в незначительной степени протекает реакция дегидратации — в газе найдено до 4% непредельных углеводородов. Максимальный процент дегидрогенизации этилового спирта при 363° составляет 24,0. Энергия активации реакции дегидрогенизации рассчитывалась по количеству водорода, выделившегося за одну минуту m_{H_2} *мл/мин*; $\varepsilon_{3,H_2} = 21,48$ *ккал/моль*.

Дегидрогенизация *н*-пропилового спирта (табл. 4, рис. 2)

Дегидрогенизация *н*-пропилового спирта изучалась в интервале температур 315—360°. Основная реакция — дегидрогенизация (водород в

Таблица 4

Дегидрогенизация *н*-пропилового спирта CeO_2

Объем катализатора 17 *мл*. Скорость подачи 0,18 *мл/мин*. $A_1 = 3,11$ *мл/мин мл кат*,
$A_1 = 53,27$ *мл/мин*, $\varepsilon_{4,\,H_2} = 23,9$ *ккал/моль*

t, °C	v, *мл/мин* НТD	m_{H_2}, *мл/мин*	m_{H_2}, *мл/мин мл кат*	Газовый анализ					$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}$	m_{H_2}, вычислено по ε=23,9
				CO_2	C_nH_{2n}	CO	H_2	C_nH_{2n+2}			
350	8,8	7,40	0,44	6,3	0,6	6,3	87,2	0,5	8,03	2,98	0,46
340	6,2	5,40	0,32	4,6	0,4	5,5	88,0	0,8	8,03	2,98	0,34
365	14,9	12,20	0,72	8,8	1,0	6,3	82,4	0,9	8,05	2,97	0,72
315	2,9	2,60	0,15	2,0	0,4	2,4	94,7	0,5	8,08	2,96	0,15
328	4,6	4,00	0,23	8,9	0,4	2,9	87,0	0,7	8,07	2,96	0,23
360	13,2	11,10	0,65	8,1	0,8	5,8	84,9	0,4	8,08	2,96	0,63

Среднее: $\lg k_0 = 8,06$; $k_0 = 1,15 \cdot 10^8$, $\varepsilon/\lg k_0 \cdot 10^{-3} = 2,96$

Таблица 5

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта

Объем катализатора 17 *мл*, скорость подачи 0,18 *мл/мин*, $A_1 = 3{,}46$ *мл/мин мл кат.*; $A_1 = 58{,}90$ *мл/мин*; $a_{5,\ H_2O} = 27{,}8$ *ккал/моль*; $\varepsilon_{5,\ H_2} = 18{,}3$ *ккал/моль*

t, °C	v, $\frac{мл}{мин}$ НТD	Дегидратация изо-C_3H_7OH				Дегидрогенизация						Газовый анализ				
		$m_{C_nH_{2n}}$, $\frac{мл}{мин\ мл\ кат}$	$\lg k$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}$	$m_{C_nH_{2n}}$ вычисл. по $\varepsilon = 27{,}8$	$m_{C_nH_{2n}}$ $\frac{мл}{мин}$	m_{H_2}, $\frac{мл}{мин}$	m_{H_2}, $\frac{мл}{мин\ мл\ кат}$	$\lg k$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}$	m_{H_2}, вычисл. по $\varepsilon = 18{,}3$	CO_2	C_nH_{2n}	CO	H_2	C_nH_{2n+2}
355	13,4	0,35	9,23	3,01	0,33	5,94	6,23	0,36	5,94	3,08	0,36	0,3	44,3	2,5	46,5	6,4
369	20,5	0,56	9,20	3,02	0,56	9,47	8,93	0,51	5,94	3,08	0,49	0,3	46,2	3,2	43,6	6,8
357	15,0	0,42	9,27	3,00	0,35	7,15	6,46	0,37	5,92	3,09	0,37	—	47,9	2,4	43,1	6,6
340	8,3	0,17	9,15	3,04	0,19	2,9	5,15	0,30	6,01	3,04	0,25	—	35,2	1,3	62,1	2,5
333	7,0	0,16	9,25	3,01	0,15	2,8	3,61	0,21	5,93	3,09	0,21	—	39,2	0,9	51,6	8,0
352	12,5	0,29	9,20	3,02	0,30	5,0	6,41	0,39	5,98	3,06	0,33	—	40,3	1,8	51,3	8,0
368	18,6	0,47	9,16	3,03	0,52	8,0	8,38	0,49	5,94	3,08	0,48	0,4	43,1	3,08	45,3	8,2
319	4,3	0,09	9,23	3,01	0,08	1,5	2,52	0,15	5,98	3,06	0,13	0,2	34,0	0,8	58,6	3,9
252	12,4	0,29	9,19	3,03	0,30	4,9	6,13	0,36	5,96	3,07	0,33	—	39,4	2,1	49,4	7,0
361	18,0	0,49	9,29	2,99	0,41	8,4	6,84	0,40	5,92	3,09	0,41	—	46,5	2,3	38,0	8,6
335	7,1	0,15	9,18	3,03	0,16	2,6	3,64	0,21	5,92	3,09	0,22	—	37,2	1,1	51,3	10,0
361	15,4	0,41	9,20	3,01	0,41	7,0	6,82	0,40	5,92	3,09	0,41	—	45,7	3,0	44,3	7,10
328	5,1	0,09	9,10	3,05	0,12	1,6	2,84	0,17	5,88	3,11	0,18	0,2	31,4	1,4	55,9	10,6
356	13,8	0,33	9,19	3,03	0,34	5,6	6,51	0,38	5,90	3,10	0,37	—	40,3	2,8	47,2	6,6
359	15,7	0,40	9,22	3,02	0,38	6,9	6,53	0,38	5,92	3,09	0,39	0,4	43,9	5,4	41,6	9,7

Дегидратация—среднее: $\lg k_0 = 9{,}204$; $k_0 = 1{,}6 \cdot 10^9$; $\varepsilon/\lg k_0 = 3{,}02$.
Дегидрогенизация—среднее: $\lg k_0 = 5{,}93$; $k_0 = 8{,}51 \cdot 10^5$; $\varepsilon/\lg k_0 = 3{,}09$

газе от 82 до 95%). Кроме того, имеется CO до 6,3% и CO_2 до 9%, непредельных и предельных углеводородов меньше 1%. Максимальный процент превращения по водороду при 365° составляет 22,7. Энергия активации реакции дегидрогенизации рассчитывалась по m_{H_2} *мл/мин*; $\varepsilon_{4,H_2} = 23{,}9$ *ккал/моль*.

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта (табл. 5, рис. 3)

Разложение изопропилового спирта на двуокиси церия в температурном интервале от 307 до 369° C протекает в направлении реакции дегидрогенизации и одновременно реакции дегидратации. В газе, кроме непредельных (до 47,7%) и водорода (62,1%), найдены CO до 3% и предельные углеводороды до 10%. Максимальный процент превращения при 369° для реакции дегидрогенизации равен 16,4, а дегидратации 18,0. Энергия активации реакции дегидрогенизации ε_{5,H_2} рассчитывалась по количеству выделившегося водорода m_{H_2} *мл/мин*, а энергия активации дегидратации ε_{5,H_2O} по количеству непредельных углеводородов $m_{C_nH_{2n}}$ *мл/мин*; $\varepsilon_{5,H_2} = 18{,}3$ и $\varepsilon_{5,H_2O} = 29{,}2$ *ккал/моль* *.

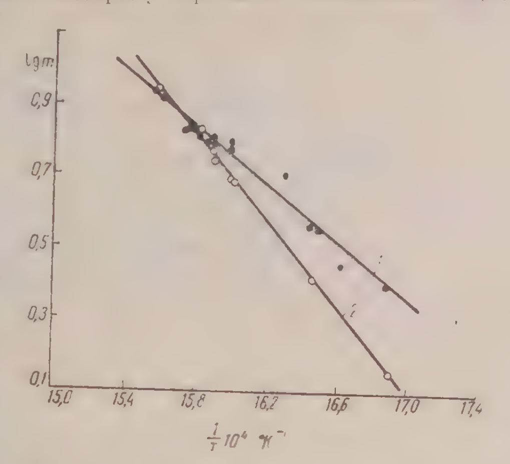


Рис. 3. Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта. *1* — ε_{5,H_2} и *2* — ε_{5,H_2O}

Определение энергии связи C, H и O с CeO_2 (табл. 6, рис. 4)

На основе полученных энергий активации реакций дегидрогенизации и дегидратации указанных выше спиртов и дегидрогенизации циклогексана рассчитаны энергии связи Q_{CK}, Q_{HK} и Q_{OK} с катализатором и адсорбционные потенциалы q по кинетическому методу, предложенному одним из нас [13] и впервые примененному для расчета энергий

Таблица 6

Энергия активации ε, энергии связи атомов реагирующих молекул с катализатором Q_{AK} и адсорбционные потенциалы q, *ккал/моль*. Катализатор CeO_2

Дегидрогенизация углеводородов ε_1	Дегидрогенизация спиртов ε_2	Дегидратация спиртов ε_2	Q_{HK}	Q_{CK}	Q_{OK}	q_1	q_2	q_3
Циклогексан	CH_3OH 18,4	*изо*-C_3H_7OH	57,6	11,6	49,8	138,4	176,6	130,6
C_6H_{12}	CH_3OH 17,8	27,8	58,0	11,2	50,2	138,4	177,4	130,6
32,0	C_2H_5OH 21,5	27,8	55,5	13,6	47,7	138,2	172,3	130,4
32,0	*н*-C_3H_7OH 23,9	27,8	53,9	15,2	46,1	138,2	169,1	130,4
32,0	*изо*-C_3H_7OH 18,3	27,8	57,6	11,5	49,9	138,2	176,6	130,5

* Если считать, что образование предельных углеводородов (до 10%) происходит за счет гидрогенизации непредельных, то учет этого эффекта при расчете энергий активации показывает, что он мало влияет на величину ε.

связи с катализатором и адсорбционных потенциалов на окиси хрома [14] и двуокиси циркония [15]. Все эти реакции относятся к дублетному типу:

$$\begin{matrix} >\mathrm{C}-\mathrm{C}< \\ | \quad\ | \\ \mathrm{H} \quad \mathrm{H} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} >\mathrm{C}-\mathrm{O} \\ | \quad\ | \\ \mathrm{H} \quad \mathrm{H} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} >\mathrm{C}-\mathrm{C}< \\ | \quad\ | \\ \mathrm{H} \quad \mathrm{OH} \end{matrix}$$

Дегидрогенизация циклогексана — Дегидрогенизация спиртов — Дегидратация спиртов

Энергетические барьеры E этих реакций следующие:

$$E_1 = -2Q_{\mathrm{CH}} + 2Q_{\mathrm{CK}} + 2Q_{\mathrm{HK}};$$
$$E_2 = -Q_{\mathrm{CH}} - Q_{\mathrm{OH}} + Q_{\mathrm{CK}} + Q_{\mathrm{OK}} + 2Q_{\mathrm{HK}};$$
$$E_3 = -Q_{\mathrm{CH}} - Q_{\mathrm{CO}} + Q_{\mathrm{HK}} + Q_{\mathrm{OK}} + 2Q_{\mathrm{CK}}.$$

Решая эти уравнения, можно найти Q_{HK}, Q_{CK} и Q_{OK}

$$Q_{\mathrm{HK}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}E_1 + E_2 - E_3 + \overbrace{Q_{\mathrm{CH}} + Q_{\mathrm{OH}} - Q_{\mathrm{CO}}}^{124,0}\right), \quad (1)$$

$$Q_{\mathrm{CK}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}E_1 + E_3 - E_2 + \overbrace{Q_{\mathrm{CO}} + Q_{\mathrm{CH}} - Q_{\mathrm{OH}}}^{57,0}\right), \quad (2)$$

$$Q_{\mathrm{OK}} = \frac{1}{2}\left(E_2 + E_3 - \frac{3}{2}E_1 + \overbrace{Q_{\mathrm{CO}} + Q_{\mathrm{OH}} - Q_{\mathrm{CH}}}^{97,2}\right). \quad (3)$$

или

$$Q_{\mathrm{HK}} = \frac{1}{3}(\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3) + 62,$$
$$Q_{\mathrm{CK}} = \frac{1}{3}(-\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_3) + 28,5,$$
$$Q_{\mathrm{OK}} = \frac{1}{3}(3\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_3) + 48,6.$$

Зная ε, можно вычислить E по формуле $\varepsilon = -{}^3/_4 E$; коэффициент ${}^3/_4$ показывает, что при реакции происходит не полный разрыв связей, а их

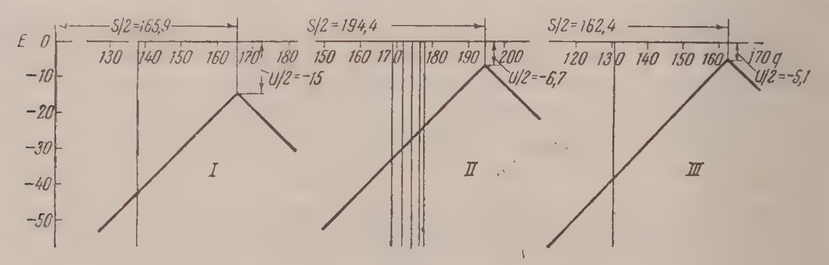


Рис. 4. Вулканообразные кривые

деформация. Далее, зная энергии связи Q_{CK}, Q_{HK}, и Q_{OK}, можно рассчитать адсорбционные потенциалы q_1, q_2 и q_3 по формулам: $q_1 = 2Q_{\mathrm{CK}} + 2Q_{\mathrm{HK}}$; $q_2 = Q_{\mathrm{CK}} + Q_{\mathrm{OK}} + 2Q_{\mathrm{HK}}$; $q_3 = Q_{\mathrm{HK}} + Q_{\mathrm{OK}} + 2Q_{\mathrm{CK}}$, так как адсорбционные потенциалы q — это сумма энергий связи с катализатором всех атомов, участвующих в данной реакции. Из графического изображения адсорбционных потенциалов на вулканообразных кривых можно судить об эффективности данного катализатора для той или другой реакции. Вулканообразные кривые (рис. 4) строятся по величинам $s/2$ и $u/2$, где u — тепловой эффект реакции, а s — сумма энергий реагирующих связей. Так, например, для реакции дегидрогенизации циклогексана $u_1 = -2Q_{\mathrm{CH}} + Q_{\mathrm{HH}} + Q_{\mathrm{C=C}}$ (вторая связь); $s = 2Q_{\mathrm{CH}} + Q_{\mathrm{HH}} + Q_{\mathrm{C=C}}$, аналогично можно найти u и s для других реакций.

При расчете энергий связи с катализатором энергии связи между атомами в молекулах, принимающих участие в реакции, взяты по данным Коттрела [16] (в *ккал/моль*): $Q_{CH} = 90{,}5$; $Q_{OH} = 110{,}6$; $Q_{CO} = 77{,}1$; для расчета величины u и s: $Q_{HH} = 104{,}2$; $Q_{C=O} = 83{,}4$ (вторая связь); $Q_{C=C} = 46{,}9$ (вторая связь)*.

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1—5, экспериментальные m_{H_2} и m_{H_2O} хорошо совпадают с m_{H_2} и m_{H_2O}, вычисленными по данным ε и среднему $\lg k_0$. На графиках точки хорошо укладываются на прямые Аррениуса. Несколько больше разброс точек для дегидратации изопропилового спирта.

Сравнение между собой энергий активации реакции дегидрогенизации различных спиртов (табл. 7), кроме метилового, для которого энергия активации определена лишь приближенно, показывает, что энергия активации у вторичных спиртов меньше, чем у первичных, и что с увеличением длины цепи спиртов энергия активации увеличивается.

Таблица 7

Спирт	ε_{H_2}	q_2	k_0	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$
Изопропиловый	18,3	176,6	$8{,}51\cdot 10^5$	3,09
Этиловый	21,5	172,3	$2{,}4\cdot 10^7$	2,91
н-Пропиловый	23,9	169,1	$1{,}15\cdot 10^8$	2,96

Пальмер и Констебл [17] на основании полученных ими данных считали, что для дегидрогенизации этилового, *н*-пропилового, *н*-бутилового и *н*-амилового спиртов на меди энергия активации составляет около 22,0 *ккал*. А. Х. Борк [18] на основании небольшой разницы в ε для дегидрогенизации этилового ($\varepsilon = 12{,}2$) и *н*-пропилового ($\varepsilon = 12{,}8$ *ккал*) спиртов над медью оспаривает вывод Пальмера и Констебла о постоянстве ε. В недавних работах О. К. Богдановой, одного из нас и А. П. Щегловой [19] показано, что при дегидратации спиртов на смешанном окисно-хромовом катализаторе ε для вторичных спиртов меньше, чем для первичных, и что с продвижением по гомологическому ряду ε падает. Для реакции дегидратации спиртов на окиси алюминия, на окиси вольфрама и на двуокиси тория ряд авторов [18, 20—21] тоже наблюдал понижение энергии активации при введении в спиртовые молекулы метильных групп и при увеличении длины цепи. Как мы видим, при дегидрогенизации спиртов на двуокиси церия закономерность изменения ε другая. С увеличением энергии активации увеличивается и предэкспоненциальный член k_0 уравнения Аррениуса, в соответствии с логарифмической зависимостью для реакций дегидрогенизации и дегидратации спиртов (табл. 2—5). Коэффициент распределения активных центров, или обратная величина параметра рассеяния $\varepsilon/\lg k_0 \approx 3$, что указывает на дублетную ориентацию этих спиртов к поверхности катализатора [23].

С увеличением энергии активации уменьшается адсорбционный потенциал q катализатора, т. е. реакция протекает труднее, что видно также из рис. 4, где секущие адсорбционных потенциалов q удаляются от вершин вулканообразных кривых с уменьшением величины потенциала. Наиболее эффективным данный катализатор будет для той реакции, для которой q проходит через вершину кривой, т. е. где $q = s/2$. На двуокиси церия

* Если взять энергии связи по Кондратьеву [24], то найденные Q_{HK} и Q_{OK} не меняются, а Q_{CK} увеличивается на 16,6 *ккал*, что не меняет выводов.

легче всего протекает реакция дегидрогенизации изопропилового спирта, по сравнению с этиловым и *н*-пропиловым спиртами.

Найденные величины энергии связи Н, С и О такого же порядка, как и соответствующие величины, полученные на окиси хрома [4] и двуокиси циркония [15]: связь $Q_{НК} > Q_{ОК} > Q_{СК}$.

Из табл. 6 видно, что полученные величины $Q_{НК}$, вычисленные из экспериментальных данных настоящей работы, сохраняют приближенное постоянство, изменяясь в нешироких пределах.

То же самое относится и к $Q_{ОК}$; $Q_{СК}$ меняются сильнее, по-видимому, в связи с их меньшей величиной.

Настоящая работа показывает, что изменения величин $Q_{НК}$, $Q_{СК}$ и $Q_{ОК}$ зависят от строения молекул (см. табл. 6). Это находится в соответствии с теоретическими ожиданиями, потому что заместители, как известно, влияют на величину энергий связи.

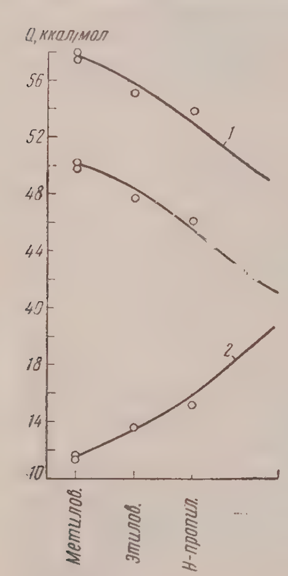


Рис. 5. Изменение 1 — $Q_{НК}$, 2 — $Q_{СК}$ и 3 — $Q_{ОК}$ с увеличением длины цепи спирта

Если в табл. 6 рассмотреть $Q_{НК}$, $Q_{СК}$ и $Q_{ОК}$ для разных спиртов нормального строения, то можно видеть, что энергии связи закономерно изменяются с увеличением длины цепи (рис. 5).

Следует иметь в виду некоторую приближенность чисел табл. 6, характеризующих зависимость между строением спиртов и энергиями связи между реагирующими атомами в молекуле и катализатором, потому что при расчете энергии связи с катализатором по формулам (1) — (3) приняты средние величины энергии связи $Q_{С-Н}$ и $Q_{С-О}$.

Насколько можно судить на основании литературных данных, удлинение цепи в спиртах влияет на Q_{CO} и Q_{CH} в одном и том же направлении. Так, Q_{CO} в $CH_3 - OH$ и в $C_2H_5 - OH$ соответственно равны 77,8 и 75,4 *ккал*, а Q_{CH} в *н*-$C_3H_7 - H$ и в *н*-$C_4H_9 - H$ соответственно равны 100 и 101 *ккал*. В уравнении (1) для $Q_{НК}$ и в уравнении (3) для $Q_{ОК}$ величины Q_{CO} и Q_{CH} входят с разными знаками, вследствие чего влияние заместителей в Q_{CH} и Q_{CO} отчасти взаимно компенсируются, и указанная выше неточность при расчете уменьшается. В $Q_{СК}$, как видно из уравнения (2), влияние заместителей на Q_{CH} и Q_{CO} складывается. Найденный факт некоторого изменения $Q_{НК}$ в зависимости от структуры спирта подтверждает то, что в каталическом активном комплексе исходная связь С — Н еще не полностью разорвалась, как это и требуется мультиплетной теорией. При полном разрыве связи С — Н и независимости атома водорода от остальных частей молекулы, на поверхности $Q_{НК}$ должно было бы оставаться постоянным. Следовательно, в мультиплетном комплексе происходит деформация связи С — Н и атомы С и Н остаются еще частично связанными между собой.

Когда будут известны индивидуальные энергии связи Q_{CH} и Q_{CO} в разных спиртах, экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, позволят вывести более точные значения энергии связи с катализатором.

Результаты, полученные в настоящей работе для двуокиси церия, находятся в соответствии с данными для окиси хрома и окиси циркония, отличаясь от них лишь количественно, в чем проявляется влияние природы катализатора.

В работе принимала участие лаборант Л. С. Ревенко.

Выводы

1. Для двуокиси церия определены энергии активации реакций дегидрогенизации спиртов: метилового, этилового, *н*-пропилового, *изо*-пропилового и дегидрогенизации циклогексана, а также реакции дегидратации *изо*-пропилового спирта.
2. Найдены адсорбционные потенциалы этих реакций на CeO_2 и энергии связи водорода, углерода и кислорода с катализатором.
3. Исследовано влияние на эти величины структуры молекул спиртов.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Москва

Поступила
20.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Schwab u. E. Schwab-Agallidis, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1086, 1949.
2. J. E. Nickels, B. B. Corson, Industr. and Engng Chem., **43**, 1685, 1951.
3. H. Pichler, K. Ziesecke, Brennstoff Chem., **30**, 13, 1949.
4. H. O. Mottern, Ам. пат. 2, 549, 844, 1951.
5. H. Steiner, Ам. пат. 576, 416, 1946.
6. P. Herold, F. Asinger, Герм. пат. 730, 181, 1942.
7. Kitto Kino, Ayunziro Kato, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **42**, 362, 1939.
8. E. Cremer, Z. phys. Chem. **A144**, 231, 1929.
9. B. S. Hopkins, W. A. Taebel, Trans. Electrochem., Soc., **71**, 397, 1937.
10. L. Lortie, Canad. Chem. Process, **27**, 213, 1943.
11. В. В. Некрасов, Курс общей химии, 1948, стр. 631.
12. А. А. Баландин, Ж. физ. химии, **31**, 745, 1957.
13. А. А. Баландин, Ж. общ. химии, **16**, 793, 1946.
14. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии, **30**, 1367, 1636, 1956.
15. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, В. А. Ферапонтов, Докл. АН СССР, **103**, 611, 1955.
16. Т. Коттрел, Прочность химической связи, ИИЛ, М., 1956.
17. W. G. Palmer and F. H. Constable, Proc. Roy. Soc., **A107**, 225, 1925.
18. А. Х. Борк, Ж. физ. химии, **14**, 1288, 1940.
19. О. К. Богданова, А. А. Баландин и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 8, 909, 1957.
20. H. Dohse, Zeit. Phys. Chem. Bodenstein-Festband, 533, 1931.
21. И. Е. Ададурови Н. Я. Крайний, Ж. физ. химии, **5**, 1125, 1934.
22. А. Х. Борк и А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии, **12**, 245, 1938.
23. А. А. Баландин, Acta phys. chim. URSS, **18**, 72, 1943; В. Н. Кондратьев, Усп. химии, **26**, 861, 1957.

THE CATALYTIC PROPERTIES OF CERIUM DIOXIDE IN THE DEHYDROGENATION AND DEHYDRATION OF ALCOHOLS AND IN THE DEHYDROGENATION OF CYCLOHEXANE

A. A. Tolstopyatova **and** ***A. A. Balandin*** *(Moscow)*

Summary

The activation energies have been determined for the dehydrogenation of methyl, ethyl, *n*-propyl, *iso*-propyl, alcohols and the dehydrogenation of cyclohexane, as well as of the dehydration of *iso*-propyl alcohol, over cerium dioxide prepared by precipitating cerium hydroxide from the nitrate. The bond energies of carbon, hydrogen and oxygen with the catalyst have been calculated. The effect on these values of the alcohol structure has been investigated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ АНОДНОГО АКТИВИРОВАНИЯ ХРОМА И ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ

II. ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА

Э. И. Антоновская и А. М. Сухотин

В предыдущей работе [1] было показано, что при растворении хромистых сталей 1X13 и 1X25 в области высоких анодных потенциалов соотношение хрома и железа в продуктах растворения иное, чем в сталях. По мере растворения на поверхности стали образуется твердый раствор хрома в железе, сильно обедненный хромом. В этих условиях защитные функции в стали несет железо, степень пассивности которого зависит от его содержания в сплаве и от присутствия в растворе веществ, влияющих на пассивирование.

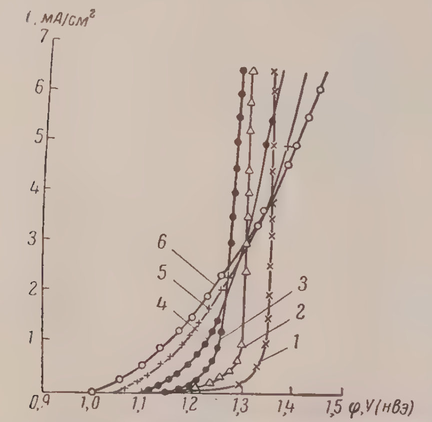


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые хрома в растворах с различным значением pH: *1* — pH = — 0,3; *2* — pH = 0,4; *3* — pH = 0,95; *4* — pH = = 2,15; *5* — pH = 3,0; *6* — pH = 4,0

Процесс анодного активирования хрома в кислых растворах можно условно изобразить реакцией

$$Cr_2O_3 + 4H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6e, \quad (1)$$

стандартный потенциал которой $\varphi_0 = 1{,}27$ V близок к потенциалу активирования*. После разрушения пассивирующей пленки хром начинает с заметной скоростью переходить в раствор в виде ионов Cr^{3+}. Процесс образования ионов $Cr_2O_7^{2-}$ является втричным и протекает по реакции $Cr_2O_7^{2-}$ [1]:

$$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e (\varphi_0 = 1{,}33 V) \quad (2)$$

Представляет интерес выяснить влияние кислотности среды на потенциал анодного активирования хрома и хромистых сталей и на скорость их растворения после активирования.

Анодные поляризационные кривые хрома и сталей 1X13 и 1X25 были сняты в растворах $HClO_4$, имевших концентрацию 2; 0, 5 и 0,1 *N* и в буферных растворах, приготовленных из 2*N* $HClO_4$ и бифталата калия (pH = 2,15; 3,0 и 4,0). Методика проведения опытов, способы анализов и состав сталей уже были описаны ранее [1]. Результаты измерений приведены на рис. 1—3.

Приведенные данные показывают, что зависимость потенциалов анодного активирования и скоростей растворения от pH раствора для изученных металлов различна. Потенциал активирования чистого хрома линейно уменьшается с увеличением pH (рис. 4). Эту зависимость можно выразить уравнением

$$\varphi_a = 1{,}33 - 0{,}0784\, pH. \quad (3)$$

* В предыдущей статье [1] приводилось значение $\varphi_0 = 1{,}17$ V, вычисленное при помощи энергетических данных из сводки Латимера [2]. Использование более надежных термодинамических величин [3] приводит к значению $\varphi_0 = 1{,}27$ V.

Зависимость φ_a от кислотности раствора для хромового электрода зучали Хойман и Розенер [4]. Их данные в общем хорошо согласуются нашими. Однако мы вынуждены были провести повторное исследование, ак как Хойман и Розенер представили свои результаты лишь в форме рафиков в полулогарифмических координатах, масштаб которых не позволяет использовать их данные для остаточно точной экстраполяции к начению $i = 0$.

Уравнению (1) соответствует следующая зависимость от φ_a pH:

$$\varphi_a = \varphi_0 + 0{,}01 \lg [Cr_2O_7^{2-}] - 0{,}0786\,pH. \quad (4)$$

Угловой коэффициент при pH пракически совпадает с величиной, наблюдаемой на опыте [см. уравнение (3)]. 'равнение (1) является лишь условой схемой процесса окисления пасивирующей пленки на хроме. Вещетво пленки по составу вряд ли точно оответствует окислу Cr_2O_3. Поверхнотный окисел, вероятно, «пересыщен», ромом, т. е. многие атомы хрома, вязанные с кислородом, не теряют вязи с поверхностными атомами меалла. Формальная валентность таких томов будет меньше трех.

Поэтому правильнее реакцию (1) аписать в виде

$$r_{x+2}O_3 + 4H_2O \rightarrow xCr + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6e. \quad (5)$$

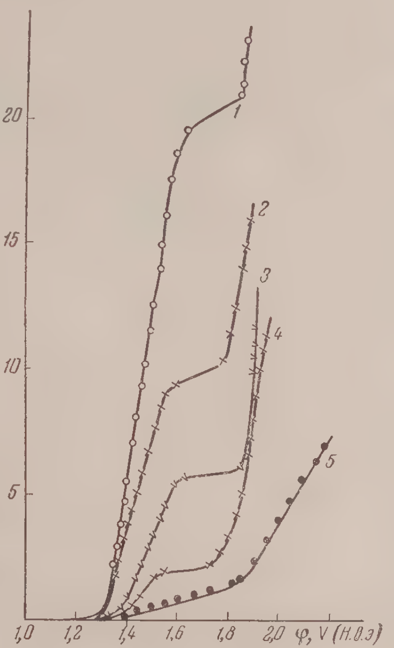


Рис. 2. Влияние pH раствора на ход анодных поляризационных кривых стали 1X25: *1* — pH = — 0,3; *2* — — pH = 0,4; *3* — pH = 0,95; *4* — — pH = 2,15; *5* — pH = 4,0

Окислительно-восстановительный отенциал этого процесса должен зависеть от pH, так же как и потенциал еакции (1). Следовательно, наблюдаеую на опыте зависимость φ_a от pH ожно объяснить, если предположить, что при образовании иона $Cr_2O_7^{2-}$ ри атома кислорода поступают из поверхностного окисла и четыре из олекул воды.

Потенциалы анодного активирования хромистых сталей и чистого хроа в кислых растворах практически одинаковы. Одинаковы в общем и ричины активирования: трехвалентный хром, содержащийся в пассиирующей пленке, окисляется до шестивалентного состояния и переходит раствор в виде ионов $Cr_2O_7^{2-}$. Поэтому совершенно неожиданным было ыяснение независимости потенциала анодного активирования сталей X13 и 1X25 от кислотности раствора (рис. 2 и 3). Этот факт говорит о уществовании значительных различий в механизме процессов окисления пассивных пленок на сталях и на хроме.

Отсутствие зависимости φ_a от pH для сталей, по-видимому, нельзя бъяснить, предполагая, что при образовании ионов $Cr_2O_7^{2-}$ хотя бы частично используется кислород молекул воды. В такой реакции должны ыли бы обязательно принять участие ионы водорода. Следовательно, ислород при образовании ионов $Cr_2O_7^{2-}$ поступает из другого источника. тим источником может быть только сама пассивирующая пленка.

На хромистых сталях пассивирующая пленка имеет толщину $\sim$ 10 Å 5] и состоит, вероятно, из смешанного окисла хрома и железа. Процесс кисления такой пленки, протекающий без участия молекул воды и ионов

водорода, можно условно изобразить следующими реакциями:

$$Cr_2O_3 + Fe_3O_4 \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 3Fe^{3+} + 7e\ (\varphi_0 = 1{,}14V); \quad (6)$$

$$3Cr_2O_3 + 4Fe_2O_3 \rightarrow 3Cr_2O_7^{2-} + 8Fe^{3+} + 18e\ (\varphi_0 = 1{,}29V). \quad (7)$$

В предыдущей работе [1] было показано, что при растворении анодно-активированных хромистых сталей в раствор наряду с ионами $Cr_2O_7^{2-}$ переходят и ионы Fe^{3+}. Нормальные потенциалы реакций (6) и (7) лежат вблизи опытных значений φ_a сталей.

Развитые представления о механизме анодного окисления пассивирующих пленок на хромистых сталях позволяют высказать некоторые соображения об особенностях поведения этих сталей в условиях анодного активирования.

Если бы после анодного активирования на поверхности сталей протекали бы только реакции (6) и (7), то весовое отношение Cr/Fe в продуктах

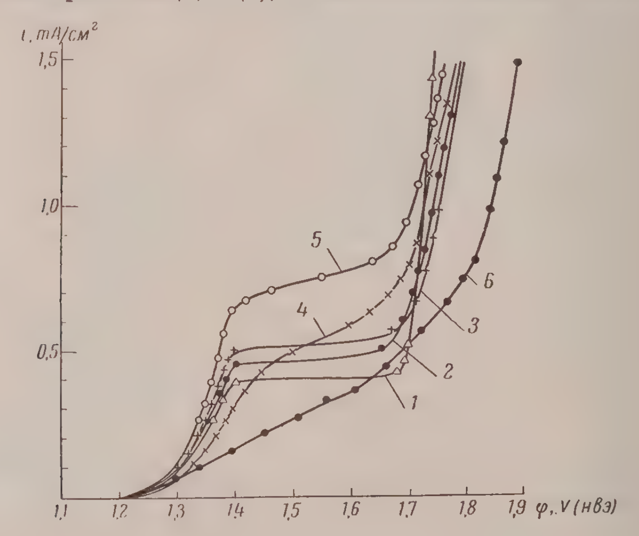


Рис. 3. Влияние pH раствора на ход анодных поляризационных кривых стали 1X13: *1* — pH = — 0,3; *2* — pH = 0,4; *3* — pH = 0,95; *4* — pH = 2,15; *5* — pH = 3,0; *6* — pH = 4,0

растворения было бы равно 0,6—0,7. В этом случае скорость анодного растворения стали не должна была бы зависеть от pH раствора, так как ионы водорода не принимают участия в реакции. Зависимость от кислотности должна отсутствовать также, когда отношение Cr/Fe меньше 0,6—0,7. Понижение отношения Cr/Fe вызывается тем, что наряду с реакциями (6) и (7) протекает анодное растворение железа либо с активной, либо с пассивной поверхности металла. При этом в раствор дополнительно переходят ионы Fe^{3+}. В этом процессе не участвуют ионы водорода, поэтому их концентрация не должна влиять на скорость анодного процесса. Такой случай, по-видимому, осуществляется при анодном активировании стали 1X13. Отношение Cr/Fe в продуктах ее растворения падает с ростом потенциала и быстро становится меньше 0,6—0,7 (рис. 5).

Кривые, изображенные на рис. 3, показывают, что скорость анодного растворения стали 1X13 в области значений pH от — 0,3 до 0,95 почти не зависит от pH раствора. При pH > 2 такая зависимость появляется, что свидетельствует, вероятно, об изменении механизма растворения стали.

Отношение Cr/Fe в продуктах растворения стали может превышать величину 0,6—0,7, если наряду с процессами (6) и (7) протекает реакция

(1) или имеет место растворение хрома непосредственно с участков металлической поверхности, не защищенных пленкой. Такое положение имеет место в случае стали 1Х25.

На рис. 6 показаны значения отношения Cr/Fe в продуктах растворения этой стали при различных потенциалах. Эти данные показывают, что вблизи потенциала анодного активирования при малых скоростях растворения отношение Cr/Fe не превышает величины 0,6—0,7. Однако при уве-

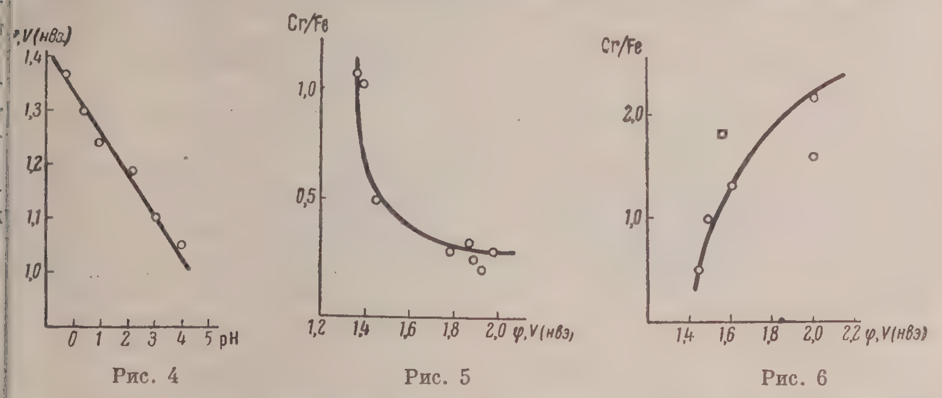


Рис. 4 Рис. 5 Рис. 6

Рис. 4. Зависимость потенциала анодного активирования хрома от pH раствора

Рис. 5. Весовое отношение Cr/Fe в продуктах растворения стали 1Х13 при различных потенциалах [1]

Рис. 6. Весовое отношение Cr/Fe в продуктах растворения стали 1Х25 при различных потенциалах [1]

личении скорости растворения это отношение быстро возрастает, достигая 2,2. Это означает, что в реакции образования ионов $Cr_2O_7^{2-}$ принимают участие молекулы воды и одним из продуктов реакции являются ионы водорода. Этим объясняется, вероятно, сильное влияние кислотности на скорость анодного растворения стали 1Х25 (рис. 2).

Выводы

1. Потенциал анодного активирования хрома в кислых растворах линейно уменьшается с ростом pH. Эта зависимость может быть количественно объяснена, если принять, что процесс анодного окисления пассивирующей пленки на хроме протекает по уравнениям (5) или (1).

2. Потенциал анодного активирования хромистых сталей 1Х25 и 1Х13 не зависит от pH среды. Для объяснения этого предложена схема процесса анодного активирования, не включающая молекул воды и ионов водорода [уравнения (6) и (7)].

3. Развитые представления о механизме анодного активирования хромистых сталей позволяют объяснить наблюдаемое на опыте резкое различие во влиянии pH на скорость анодного растворения сталей 1Х13 и 1Х25 в области высоких положительных значений потенциала.

Государственный институт
прикладной химии

Поступила
21.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Сухотин и Э. И. Антоновская, Ж. физ. химии, 31, 1521, 1957.
2. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, Москва, 1954.
3. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Nat. Bur. Standards Circ., 500, 1952.
4. T. Heuman, W. Rosener, Z. Elektrochem., 59, 722, 1955.
5. L. Tronstad, C. W. Borgmann, Trans. Faraday Soc., 30, 349, 1934.

PECULIARITIES OF THE ANODIC ACTIVATION OF CHROMIUM AND CHROMIUM STEELS

II. THE EFFECT OF THE SOLUTION ACIDITY

E. I. Antonovskaya* and *A. M. Sukhotin* *(Leningrad)

Summary

The anodic activation potential of chromium in acid solutions decreases linearly with increasing pH values. This relationship may be quantitatively interpreted on the assumption that the anodic oxidation of the passivating film on chromium accords to Eqs. (5) or (1).

The anodic activation potential of the chromium steels 1X25 and 1X13 is independent of the pH.

To explain this fact a mechanism has been proposed for the anodic oxidation that does not include water molecules nor hydrogen ions (Eqs. 6, 7).

The conceptions developed as to the mechanism of the anodic activation of chromium steels enables one to explain the experimentally observed sharp difference in the effect of the pH on the rate of the anodic solution of the steels 1X13 and 1X25 in the region of high potential values.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРОВ НА СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА

И. В. Андреева и М. М. Котон

Способность винильных производных тиофена к полимеризации до сих пор не изучена, хотя делались отдельные попытки по полимеризации [1] и сополимеризации [2—5] 2-винилтиофена. Между тем имеющиеся литературные данные [6], главным образом патентные [7], указывают на то, что некоторые из производных этого ряда образуют полимеры с диэлектрическими свойствами, сравнимыми с полистиролом и выгодно отличающимися от него более высокой температурой размягчения.

Изучение винильных производных ряда тиофена важно не только с целью создания новых теплостойких диэлектриков, но имеет самостоятельный научный интерес, так как позволяет изучить влияние природы различных замещающих гетероциклов в молекуле этилена на способность к полимеризации и на свойства получаемых соединений.

В настоящей работе на примере винильных соединений тиофена изучено влияние увеличения числа конденсированных бензольных колец в исходных мономерах на способность к полимеризации и некоторые свойства полимеров. Ввиду того что винильные производные ряда фурана (винилфуран, винилбензофуран и винилдибензофуран) были изучены нами ранее [8], одновременно представлялась возможность проследить влияние замены атома кислорода на атом серы в аналогичных соединениях.

С этой целью были синтезированы 2-винилтиофен и 2-винилдибензотиофен. Для хорошо очищенных мономеров была изучена их способность к полимеризации дилатометрическим методом с 0,5 мол. % перекиси бензоила для 2-винилтиофена в блоке и растворе, а для 2-винилдибензотиофена в растворе при 80, 90 и 100°. Техника работы описана ранее [8].

Экспериментальная часть

2-винилтиофен был получен из магний-йодтиенила путем конденсации с окисью этилена и последующей дегидратацией полученного тиенилэтанола над твердой калиевой щелочью [9]. 2-винилдибензотиофен получался ацетилированием дибензотиофена, восстановлением ацетильного соединения до карбинола по реакции Меервейна — Понндорфа, впервые примененной нами для этого вещества, и дегидратацией полученного карбинола парафазным методом над окисью алюминия при 300° С [9]. Мономеры обладали следующими физико-химическими свойствами. 2-винилтиофен; т. кип. 65,5 — 66,5° С (48 *мм*) n_D^{20} 1,5722 d_4^{20} 1,0410, MR_D=34,83, 2-винилдибензотиофен: т. кип. 167° (0,5 *мм*); т.пл. 42° С. Элементарный состав 2-винилтиофена. Найдено С — 65,31%; Н—5,52%; S—28,60%; вычислено: С — 65,45%; Н — 5,41%; S — 29,00%. 2-винилдибензотиофен. Найдено: С — 80,30%; Н — 5,00%; S — 14,67%. Вычислено: С — 80,00%, Н — 4,82%; S — 15,20%. В литературе для этих веществ приводятся следующие данные. 2-винилтиофен, т. кип. 63° С (50 *мм*) [1], 65,5—66,5 (48 *мм*) [2]; n_D^{20} 1,5720 [2]; n_D^{23} 1,5612 [3], n_D^{25} 1,5697 [1]; d_4^{20} 1,0429 [3], 2-винилдибензолтиофен, т. пл. 45° С [9].

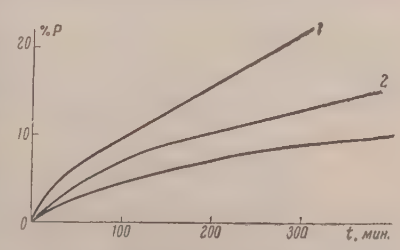


Рис. 1. Кинетика процесса полимеризации винилтиофена в блоке с 0,5 мол. %, перекиси бензоила; *1* — при 100°; *2* — при 90° и *3* — при 80° С

На рис. 1 представлены результаты радикальной полимеризации 2-винилтиофена в блоке с перекисью бензоила при 80, 90 и 100°. Энергия активации процесса полимеризации 2-винилтиофена рассчитана по формуле $k = k_0\, e^{UR/T}$ и равна 16,0±0,5 *ккал/моль*.

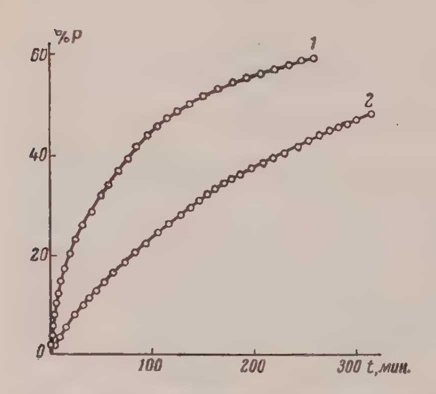


Рис. 2. Кинетика полимеризации 2-винилдибензотиофена в 1 *М* растворе толуола с 0,5 мол. % перекиси и бензоила: *1* — при 100°; *2* — при 80 ° С

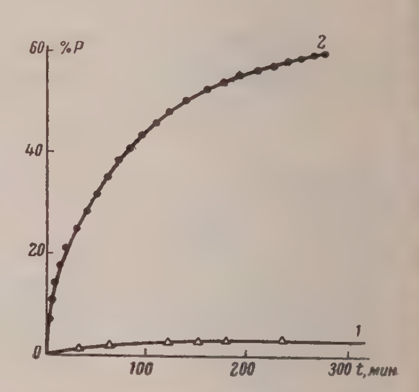


Рис. 3. Кинетика процесса полимеризации. *1* — 2-винилтиофена и *2* — 2-винилдибензотиофена в 1 *М* растворе толуола с 0,5 мол. % перекиси бензоила при 100°

На рис. 2 приведены данные полимеризации 2-винилдибензотиофена в растворе при 80 и 100°.

На рис. 3 представлены результаты радикальной полимеризации 2-винилтиофена и 2-винилдибензотиофана в растворе. Для исследуемых полимеров ряда тиофена вискозиметрическим методом определялись величины характеристической вязкости [η] и значение теплостойкости на приборе ИФП, которые приведены в таблице.

Наименование полимера	[η]	Темп. размягч. для переосаж. образцов, °С	tg δ
2-винилтиофен	0,08—0,09	84°; (123°)*	$3-4\cdot10^{-3}$
2-винилдибензотиофен	0,2—0,3	185—192°	$7\cdot10^{-4}$

* Температура размягчения образцов заполимеризованных с эфиратом трехфтористого бора.

Обсуждение результатов

Ранее [8] нами было показано, что усложнение молекулы винильного соединения при переходе от 2-винилфурана к 2-винилбензофурану и особенно к 2-винилдибензофурану за счет увеличения числа конденсированных бензольных колец в молекуле мономера, приводит к значительному увеличению скорости полимеризации, что было объяснено наличием эффекта сопряжения. Для более детального изучения этого явления нами, в сравнимых условиях, было проведено также изучение скорости полимеризации 2-винилтиофена и 2-винилдибензотиофена.

Из приведенных на рис. 2 и 3 кинетических кривых видно, что 2-винилдибензотиофен полимеризуется в растворе при 80 и 100° с значительно большей скоростью, чем 2-винилтиофен при 100°. Следовательно, это еще раз подтверждает, что введение в замещающий радикал молекулы

тилена конденсированных ароматических колец увеличивает скорость роцесса полимеризации.

Усложнение молекулы винильных производных ряда тиофена оказыает влияние на свойства получаемых полимеров. Из данных таблицы идно, что теплостойкость при переходе от 2-винилтиофена к 2-винилдиензотиофену увеличивается более чем в два раза. Следует также отметить, то введение бензольных колец в винильное производное ряда тиофена, ак и следовало ожидать, улучшает иэлектрические свойства полимеров, то соответствует как литературным 10], так и ранее полученным нами анным по ряду фурана.

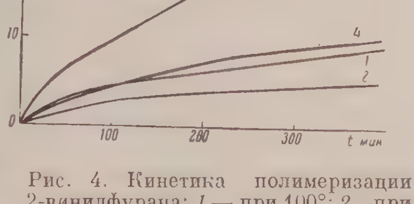


Рис. 4. Кинетика полимеризации 2-винилфурана: *1* — при 100°; *2*—при 80° и 2-винилтиофена: *3* — при 100° и *4* — при 80° С в блоке с 0,5 мол. % перекиси бензоила

Представляется интересным сопостаить способность к полимеризации и войства получаемых полимеров аналоичных винильных производных ряда урана и ряда тиофена, и тем самым ценить влияние различных гетероатоов (O или S), входящих в состав изуаемых мономеров.

Из рис. 4 можно видеть, что скоость полимеризации 2-винилтиофена очти в два раза больше, чем 2-винилфурана, что указывает на бóльшую еакционноспособность 2-винилтиофена.

Из рис. 5 видно, что различие в скорости полимеризации 2-винилдибенотиофена и 2-винилдибензофурана лежит в пределах ошибки опыта. Следовательно, по мере усложнения молекулы мономера влияние природы гетероатома (O или S) на скорость процесса полимеризации ослабевает.

Рис. 5. Кинетика полимеризации 2-винилдибензофурана: *1* — при 100°; *2* — при 80° и 2-винилдибензотиофена; *3* — при 100° и *4* — при 80° С в 1 *M* растворе толуола с 0,5 мол. % перекиси бензоила

Из данных таблицы видно, что полимеры 2-винилтиофена обладают более высокой теплостойкостью и лучшими диэлектрическими свойствами, чем полимеры 2-винилфурана, теплостойкость переосажденных образцов которого 60°, а тангес угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) $8 \cdot 10^{-3}$. В то же время полимеры 2-винилдибензотиофена в меньшей степени отличаются по теплостойкости от полимера 2-винилдибензофурана (176—180°), близки и их диэлектрические характеристики.

Таким образом установлено, что полимеры винильных производны тиофена обладают более высокой температурой размягчения и нескольк лучшими диэлектрическими свойствами, чем соответствующие винильны производные ряда фурана.

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации 2-винилтиофена и 2-винил дибензотиофена, а также рассчитана энергия активации процесса поли меризации 2-винилтиофена.

2. Установлено, что при переходе от 2-винилтиофена к 2-винилдибен зотиофену наблюдается резкое повышение скорости полимеризации, ка это наблюдалось и ранее при сравнении аналогичных мономеров в ряд фурана.

Следовательно, накопление числа конденсированных ароматически колец в молекуле мономера приводит к значительному возрастанию ско рости процессов полимеризации.

3. Выяснено, что полимеры 2-винилдибензотиофена обладают боле высокой теплостойкостью и лучшими диэлектрическими свойствами, че полимеры 2-винилтиофена.

4. Установлено, что мономеры соответствующих винильных производ ных ряда тиофена по сравнению с рядом фурана являются более реакционно способными и их полимеры обладают более высокой температурой размягчения и лучшими диэлектрическими свойствами, причем эти раз личия проявляются слабее по мере усложнения молекулы мономера.

Академия наук СССР
Институт
высокомолекулярных
соединений

Поступила
21.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. T. Nazzaro, J. L. Bullock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2121, 1946.
2. J. B. Bachman, L. B. Heisey, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2378, 1948.
3. R. Frank, C. Adams, J. Blegen, Industr. and Engng., Chem., 40, 420, 1948.
4. Ch. Walling, E. Briggs, K. Wolastirn, J. Amer. Chem. Soc., 70 1543, 1948.
5. E. Pitzer, Амер. пат. 2505204, см. Chem. Abstr., 6670, 1950.
6. R. Flowers, J. Flowers, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3102, 1949.
7. Амер. пат. 2499186—87 см. Chem. Abstr. 5393, 5642, 1950; Брит. пат. 661503 21.XI — 51 г. см. Chem. Abstr., 1952.
8. И. В. Андреева и М. М. Котон, Ж. физ. химии, 32, 991, 1958.
9. И. В. Андреева, М. М. Котон, Ж. общ. химии, 27, 997, 1957.
10. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.

THE EFFECT OF THE MONOMER STRUCTURE ON THE POLYMERIZATION CAPACITY OF VINYL DERIVATIVES OF THIOPHENE

I. V. Andreeva and ***M. M. Koton*** *(Moscow)*

Summary

A kinetic study has been made of the polymerization of 2-vinylthiophene and 2-vinyldibenzothiophene. The activation energy (16.0±0.5 *kg. cal/mole*) of the polymerization of 2-vinylthiophene has been calculated. It has been shown that accumulation of condensed benzene rings in the vinyl derivatives of thiophene as well as the substitution of the oxygen heteroatom for sulfur in the analogous vinyl derivatives of the thiophene and furan series lead to increased polymerization rates and to increased thermal stability and improved dielectrical properties of the polymers.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ВЗРЫВА В СФЕРИЧЕСКОЙ БОМБЕ

I. МЕТОД

В. А. Медведев

Метод взрыва в сферической бомбе по существу является одним из етодов исследования равновесий. Важнейшим отличием этого метода от ругих является то, что измерения производятся в адиабатических услоиях. Найденное при помощи этого метода давление смеси газов позволяет ычислить значение теплоемкости или теплоты образования одного из родуктов реакции. Особенностью метода является то, что равновесие ожет быть исследовано при очень высоких температурах (до 3000°К и ыше), что дает возможность изучить термодинамические свойства таких еществ, которые не могут быть получены и исследованы при более низких емпературах (например H, O, F, Cl, OH, BO, SiO).

При проведении исследований методом взрыва в сферической бомбе определяется авление, развиваемое при адиабатическом взрыве смеси газов. Адиабатические услоия выполняются наиболее точно при проведении взрыва в сферическом сосуде с ценральным зажиганием. В таких условиях при достаточно больших скоростях горения, огда конвективное движение горячих продуктов реакции не успевает исказить фронта ламени, пламя все время сохраняет сферическую форму, и продукты сгорания, нагреые до высокой температуры, до окончания горения отделены от стенок бомбы теплоизоирующим слоем несгоревшей смеси.

Горение сопровождается ростом давления в бомбе. Когда фронт пламени доходит о стенок бомбы и горение оканчивается, давление достигает наибольшей величины (так азываемое максимальное давление). Далее вследствие теплоотвода начинается спад авления. Температура, при которой данная смесь имела бы давление, равное максиальному, называется максимальной температурой взрыва. Нужно отметить, что эта еличина является условной, так как горение при постоянном объеме приводит к появению в сгоревшем газе температурного градиента. Однако ошибка, вносимая в расчет при использовании максимальной температуры, в большинстве случаев оказывается значительной. Кроме того, существует метод вычисления поправки, учитывающей лияние неравномерного распределения температуры на давление, и для тех смесей, я которых эта поправка становится значительной, могут быть сделаны соответствуюие расчеты.

Наличие целого ряда работ, посвященных методу взрыва [1—6], избавляет нас от обходимости более подробного описания метода. В дальнейшем мы остановимся только вопросе о достижении термодинамического равновесия в условиях взрыва в сфериской бомбе, а также на причинах отклонений условий опыта от адиабатических и мехах внесения соответствующих поправок, поскольку в литературе эти вопросы не бы достаточно подробно рассмотрены.

Достижение равновесия

При проведении расчетов взрывов предполагается, что к моменту доижения максимального давления концентрации всех продуктов сгораия точно соответствуют константам равновесия и внутренняя энергия олекул и ее распределение по степеням свободы также соответствуют авновесию.

Еще сравнительно недавно в литературе высказывались предположеия, что в сферических пламенах имеет место «неполное сгорание», «скрыя энергия» или «ненормальная диссоциация». Ошибочность этих взглявв была показана Льюисом и Эльбе [1, 7, 8] и особенно убедительно

Д. Г. Никитиным [9]. В работе Д. Г. Никитина было показано, что приводимые Дэвидом с сотрудниками [10, 11] и Фиоком с сотрудниками [12, 13] экспериментальные доказательства теории недогорания являются ошибочными. Д. Г. Никитиным были проведены несколькими методами более точные измерения, которые подтвердили правильность предположения о достижении тремодинамического равновесия.

Однако в литературе оставалось общепризнанным предположение о неравновесности распределения энергии между степенями свободы молекул при взрывах в сферической бомбе смесей определенного состава. В акустике и в газовой динамике было отмечено, что в некоторых процессах при быстром выделении энергии колебательная составляющая теплоемкости не успевает получить ту энергию, которая соответствует ее равновесному распределению. Это приводит к появлению избытка поступательной и вращательной энергии у молекул, и в итоге температура и давление газа, определяемые средней кинетической энергией молекул, будут превышать равновесные значения.

Предположение о задержке возбуждения колебательной теплоемкости в условиях взрыва в сферической бомбе основывается на том, что Льюисом и Эльбе [1, 14] и Волем и Магат [15] были исследованы взрывы смесей водорода с избытком кислорода и добавками паров воды, для которых вычисленные максимальные давления оказались значительно ниже экспериментальных. Аналогичное явление было отмечено Льюисом и Эльбе [1] при пересчетах опытов Дэвида и Ли [16] со смесями, содержащими окись углерода, и опытов Пира [17] со смесями, содержащими ацетилен. Нами была проведена детальная проверка этого явления в случае смесей водорода с избытком кислорода и смесей с окисью углерода, поскольку в дальнейшем мы должны были работать со смесями такого типа.

Проведенные опыты со смесями водорода с избытком кислорода и добавками паров воды подтвердили высокую точность измеренных Волем и Магат [15] и Льюисом и Эльбе [1, 14] максимальных давлений взрывов. Однако расчеты показали, что вычисленные авторами максимальные давления существенно занижены, так как при выполнении расчетов ими было использовано заниженное значение теплоты диссоциации паров воды на гидроксил и водород (63 000 *кал/моль*). Если принять более точную величину 65 500 *кал/моль*, то вычисленные максимальные давления взрывов оказываются равными экспериментальным (более подробно взрывы этих смесей будут рассмотрены в следующей статье).

В опытах Дэвида и Ли [16] исследовались взрывы смесей кислорода с избытком окиси углерода. Начальные давления (P_0) во всех опытах равнялись 3 *ата*. В работе Льюиса и Эльбе [1] эти опыты даны при $P_0 = 1$ *ата*, причем найденные Дэвидом и Ли максимальные давления взрывов (P_m) были также уменьшены в три раза. Однако при таком пересчете допускается серьезная ошибка: максимальные давления, приписываемые взрывам при $P_0 = 1$ *ата*, оказываются значительно завышенными, так как, во-первых, относительные величины тепловых потерь до достижения P_m возрастают при уменьшении P_0 [18, 10], и, во-вторых, отношение P_m/P_0 зависит от P_0, так как степень диссоциации зависит от общего давления. Проведенный пересчет опытов Дэвида и Ли показал, что экспериментальные величины P_m во всех случаях оказались меньше вычисленных на 1,4–2,8%. В проведенных нами опытах со смесями, содержащими избыток окиси углерода, измеренные P_m также во всех случаях оказались меньше вычисленных.

Таким образом, проведенные нами опыты и расчеты показали, что в случае смесей с избытком кислорода или окиси углерода отставание колебательной составляющей теплоемкости от ее равновесного значения не наблюдается. Можно ожидать, что проверка экспериментальных данных и расчетов позволит установить ошибку также и в опытах с ацетиленом.

Тепловые потери

Практически невозможно провести взрыв в полностью адиабатических ·словиях. Причинами появления тепловых потерь за время от поджига- ·ия смеси до достижения максимального давления являются радиация ·ронта пламени и горячих продуктов сгорания, а также теплоотвод через ·тенки бомбы и электроды. В настоящее время нет надежной и примени- ·кой к разнообразным смесям методики измерения тепловых потерь. Однако ·ля смесей, в состав которых входят газы с известными термодинамиче- ·кими свойствами, величины тепловых потерь могут быть вычислены на ·сновании измеренных максимальных давлений. Для этого необходимо ·пределить температуру и состав продуктов сгорания при условии равен- ·тва вычисленного и измеренного максимального давления взрыва. Расхож- ·ение уравнения теплового баланса при подстановке в него найденных ·аким образом величин и будет равно величине тепловых потерь, которые ·олжны иметь место, чтобы достигнутое при взрыве давление равнялось ·кспериментальному. Нами были выполнены такие расчеты некоторых ·пытов. В табл. 1 приведены конечные результаты расчетов. В двух слу- ·аях для величин тепловых потерь приведены только верхние границы,

Таблица 1

Величины тепловых потерь при проведении взрывов в сферической бомбе

Состав смеси	T_m°, K	δE, %
O_2+H_2 (избыток)	2143—2513 [18, 20]	3,0±0,5
O_2+H_2 (избыток) + H_2O	2107—2534 [15, 17]	0,2±0,2
$O_2+H_2+H_2O+Ar$ (большое количество)	2000—2600 [17]	0,4±0,1
$O_2+H_2+H_2O+He$ (большое количество)	2708—2822 [1, 12]	$<2{,}6\pm0{,}2$
O_2 (избыток) + H_2+H_2O	2212—2389*	$<0{,}9\pm0{,}2$
O_2+H_2 (малое количество) + + CO (избыток)	2005—2688 [16]	2,0—5,0
O_2+H_2+CO (избыток)	3086—3228*	2,0—4,0

* Приведены результаты опытов, выполненных автором.

·ак как при расчетах было использовано завышенное значение теплоты ·иссоциации паров воды на гидроксил и водород 67 *ккал/моль* [19].

Из табл. 1 видно, что:

Во-первых, результаты исследований различных авторов могут быть ·олностью объяснены тепловыми потерями.

Во-вторых, тепловые потери для смесей одного и того же типа (за ·сключением смесей с окисью углерода) мало зависят от температуры и ·стаются приблизительно постоянными. Объясняется это, по-видимому, ·ем, что скорости сгорания смесей водорода с кислородом в определенных ·ределах сравнительно слабо зависят от состава. Помимо этого, в смесях ·дного типа примерно одинаковыми будут потери посредством проводи- ·ости, так как теплопроводности газов будут приблизительно одинако- ·ыми.

В-третьих, величины тепловых потерь уменьшаются при увеличении ·реднего молекулярного веса смеси. Так, при взрывах смесей, содержащих ·ары воды с основным компонентом аргоном (атомный вес 40), кислоро- ·ом (молекулярный вес 32) и гелием (атомный вес 4), тепловые потери со- ·тавляют соответственно 0,4 %, менее 0,9% и менее 2,6%. Эта зависимость ·бъясняется ростом теплопроводности газов с уменьшением их молеку- ·ярного веса. Исключение составляют взрывы смесей с основным компо-

нентом водородом, для которых тепловые потери оказались очень малыми. Возможно, что при проведении этих опытов были использованы очень тонкие электроды зажигания или сферические бомбы большого размера.

Постоянство величин тепловых потерь, имеющих место при сгорании смесей примерно одинакового состава, может служить основанием для приближенной оценки величин тепловых потерь во взрывах смесей, для которых эти поправки не могут быть найдены экспериментально или рассчитаны.

При расчетах взрывов некоторых смесей помимо тепловых потерь существенную роль играют поправки давления на выравнивание температурного градиента *. В табл. 2 приведены эти поправки, вычисленные Льюисом и Эльбе [1] и Финнингом и Виффиным [2].

Таблица 2

Величины поправок давления на выравнивание температурного градиента

Состав смеси	ΔP, %
$O_2 + H_2$ (избыток)	0,23—0,35
$O_2 + H_2$ (избыток) $+ H_2O$	0,18—0,34
$O_2 + H_2 + H_2O + Ar$ (большое количество)	0,50—0,70
$O_2 + H_2 + H_2O + He$ (большое количество)	0,70—0,75
O_2 (избыток) $+ H_2$	0,10—0,20
O_2 (избыток) $+ H_2 + H_2O$	0,13—0,15
$O_2 + H_2$ (избыток) $+ H_2O$ (большое количество)	0,2
$O_2 + H_2$ (избыток) $+ N_2$ (большое количество)	0,20—0,33
$O_2 + H_2$ (избыток) $+ H_2O + N_2$ (большое количество)	0,10—0,25
Смеси с CO	0,40—0,50
Смеси с C_2H_2	0,40—0,50

Как видно из табл. 2, для смесей одного и того же типа поправки остаются постоянными с точностью до $\pm 0,1\%$. Можно отметить еще одну закономерность: величины поправок увеличиваются с уменьшением средней теплоемкости смеси и ее способности к диссоциации. Так, наибольшие поправки имеют смеси, в состав которых входит большое количество инертного газа. Впервые эта закономерность была отмечена Феннингом и Виффиным [2] для смесей с окисью углерода. Закономерности в величинах поправок давления на выравнивание температурного градиента позволяют производить их приближенные оценки в случае таких смесей, для которых эти поправки не могут быть вычислены.

Результаты определения термодинамических свойств газов методом взрыва в сферической бомбе

Метод взрыва неоднократно использовался для определения средних теплоемкостей и энергий диссоциации газов. Хорошее совпадение найденных в этих работах величин с наиболее точными современными данными, полученными другими методами, является убедительным доказательством надежности метода взрыва. В табл. 3 приведены результаты таких измерений средних теплоемкостей газов.

Средние теплоемкости паров воды и водорода (отмечено звездочкой) были вычислены нами по максимальным давлениям взрывов, проведенных Пиром [17] и Волем и Магат [15], соответственно. Остальные величины взяты непосредственно из оригинальных работы. Довольно большие откло-

* Это явление и методы вычисления поправок подробно описаны в работах [1,2,4,21].

Таблица 3

Сравнение результатов измерений средней теплоемкости газов с современными данными

Газ	Автор	Интервал температуры °К	Расхождение с современными данными
*H_2O	[17]	2600	0,6—1,0%
Cl_2	[22,23]	1300—2600	1—4%
HCl	[22,23]	1300—2600	0,7—1,7%
*H_2	[15]	2300—2500	0,3%
H_2O	[2]	2200—2800	0,8%
H_2	[2]	2200—2800	3,0%
N_2	[2]	2400—3000	0,9%
CO	[2]	2400—3000	0,8%
CO_2	[2]	2400—3000	1,3%

* Рассчитано нами.

ения теплоемкостей водорода и хлора объясняются большими тепловыми отерями в соответствующих опытах.

Помимо данных, приведенных в табл. 3, необходимо отметить также ыполненное Льюисом и Эльбе [24, 1] измерение теплоемкости кислорода. этих опытах авторы исследовали взрывы смесей озона с кислородом. айденные значения теплоемкости кислорода оказались в прекрасном оответствии с наиболее точными современными данными. Нужно отметить, о это исследование явилось первым экспериментальным доказательством аличия у кислорода низколежащего уровня $^1\Delta$.

Таблица 4

Результаты измерений энергий диссоциации газов

Диссоциации	Энергия диссоциации, *ккал/моль*	
	метод взрыва	современные данные
$Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$	57,0±2,0[22,23]	57,08[26]
$H_2 \rightleftarrows 2H$	97,0[22,23]	103,268[27]
$F_2 \rightleftarrows 2F$	37,0±2,0[25]	37,0[28,29]
$Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$	54,1[25]	57,08[26]
$ClF \rightleftarrows Cl + F$	58,7[25]	60,33[30[
$H_2O \rightleftarrows OH + {}^1/_2H_2$	62,0[15]	65,5 *
$H_2O \rightleftarrows OH + {}^1/_2H_2$	63,0[1]	65,5 *

* Обоснование выбора этой величины и обсуждение причин отклонения экспериментальных величин будут приведены в следующей статье.

В табл. 4 приведены найденные методом взрыва энергии диссоциации екоторых газов. Как и в случае средних теплоемкостей газов, значительые отклонения этих величин от наиболее точных современных данных аблюдаются в тех случаях (Cl_2 в работе [25] и H_2), когда горение смесей опровождалось большими тепловыми потерями, что отмечалось самими вторами.

Точность значений средней теплоемкости или энергии диссоциации, пределяемых методом взрыва в сферической бомбе, зависит главным обраом, от величины тепловых потерь. Поэтому отмеченные выше закономерноги в величинах тепловых потерь, дающие возможность оценить их приблиенные величины, являются важным средством повышения точности расетов и оценки ошибок в конечных величинах.

Помимо тепловых потерь, точность измеряемых величин определяется оличеством исследуемого вещества в продуктах сгорания. Общие поло-

жения, которыми, по-видимому, следует руководствоваться при проведении исследований методом взрыва в сферической бомбе, сводится в основном к следующим:

1. Тепловые потери, сопровождающие горение смеси, должны быть минимальными. Для этого необходимо, чтобы бомба была достаточно большого размера и имела точно сферическую форму, а электроды зажигания были бы не слишком массивными, и искровой промежуток располагался точно в центре бомбы. Кроме того, смеси должны сгорать достаточно быстро и, если это возможно, не содержать больших количеств газов с небольшим молекулярным весом (водород, гелий). Желательно, чтобы в состав смеси входили пары воды.

2. При определении средних теплоемкостей газов необходимо взрывать такие смеси, чтобы содержание исследуемого газа при достигаемых при взрыве давлений и температуре было возможно большим.

3. При измерении теплоты диссоциации или теплоты образования какого-либо вещества наилучшие результаты могут быть получены в том случае, если реакция, по которой получается исследуемый продукт, не будет сильно сдвинута ни в одну из сторон. Действительно, в этом случае рассчитываемая концентрация продукта будет очень сильно изменяться в зависимости от предполагаемой при расчете величины теплоты диссоциации.

4. Учет сравнительно малых поправок давления на выравнивание температурного градиента следует производить лишь в случае смесей, сгорание которых происходит с небольшими тепловыми потерями. Практически эти поправки заслуживают внимания только в случае некоторых смесей с большим содержанием инертного газа.

Метод расчета

В литературе имеются многочисленные работы [1, 2, 4, 31], посвященные методам расчета составов, максимальных давлений и температур взрывов при постоянном объеме. В работах А. И. Розловского и Ю. Х. Шаулова [21] и А. М. Гурвича и Ю. Х. Шаулова [4] рассмотрены также методы вычисления средних теплоемкостей и теплот диссоциации газов при помощи измеренных экспериментально максимальных давлений взрывов соответствующих смесей.

При определении теплоты диссоциации мы придерживались следующей наиболее экономной схемы расчетов. Вычислялись значения константы диссоциации исследуемого вещества при нескольких предполагаемых значениях теплоты диссоциации. Далее выбиралась максимальная температура и вычислялись значения констант равновесия (выраженные в молях). Константа равновесия с неизвестным тепловым эффектом вычислялась по одному из предполагаемых значений. Затем методом подбора определялось количество (в молях) каждого из продуктов сгорания. Правильность выбора температуры устанавливалась сравнением вычисленного давления взрыва с экспериментальным. После определения температуры и состава смеси, соответствующих найденному на опыте максимальному давлению, составлялось уравнение теплового баланса взрыва, которое служило для проверки принятого в расчете значения неизвестной теплоты диссоциации. Если уравнение теплового баланса не сходилось, расчет повторялся при новом значении теплоты диссоциации. В тех случаях, когда горение смеси сопровождалось тепловыми потерями и их величины могли быть каким-то способом определены, подбиралось такое значение искомой теплоты диссоциации, при котором уравнение теплового баланса расходилось на величину тепловых потерь. Состав всегда вычислялся в молях на 100 молей исходной смеси.

Использованные в расчетах значения термодинамических функций O, H, OH, H_2O, N_2 и NO были взяты из работы [32], O_2 — из работы [33], H_2 — из работы [34] (ядерный спин не учитывался), CO_2 — из работы

[35], CO — из работы [36] (функции были пересчитаны с учетом нового значения вращательной постоянной молекулы окиси углерода [37]). Теплоты образования CO_2, CO, H_2O, NO и H приняты по справочнику Бюро стандартов США [38]. Теплота образования атомарного кислорода принята по последним данным Брикс и Герцберг [39]. Теплота диссоциации паров воды на гидроксил и водород ($\Delta H_0^0 = 65,5$ *ккал/моль*) принята по нашим данным (см. следующую статью).

Выводы

1. Показано, что в условиях взрыва в сферической бомбе продукты сгорания в момент достижения максимального давления находятся в полном термодинамическом равновесии. Предположение о неравномерном распределении энергии по степеням свободы молекул в условиях взрыва в бомбе является ошибочным.

2. Вычислены величины тепловых потерь за время от поджигания смеси до окончания горения. Показано, что наблюдающиеся отклонения экспериментальных максимальных давлений взрывов от вычисленных могут быть объяснены тепловыми потерями.

3. Установлены закономерности в величинах тепловых потерь, позволяющие примерно оценить их величину для ранее неисследованных смесей. Учет тепловых потерь значительно повышает точность термодинамических величин, получаемых методом взрыва.

4. Установлены закономерности в величинах поправок на температурный градиент.

5. Рассмотрены результаты термодинамических исследований, проведенных методом взрыва в сферической бомбе.

6. Рассмотрены общие условия определяющие точность величин, получаемых методом взрыва в сферической бомбе.

7. Приведен метод вычисления энергий диссоциации газов с помощью измеренных максимальных давлений взрывов.

Академия наук СССР
Институт горючих ископаемых
Москва

Поступила
22.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИИЛ, М., 1948.
2. R. W. Fenning, A. C. Whiffin, Philos. Trans. Roy. Soc., **238A**, 149, 1939.
3. В. Иост, Взрывы и горение в газах, ИИЛ, М., 1952.
4. А. М. Гурвич, Ю. Х. Шаулов, Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения, Изд-во МГУ, 1955.
5. И. Г. Керимов, А. И. Розловский и Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, **29**, 1001, 1955.
6. А. М. Гурвич, Ю. Х. Шаулов, Изв. АН Аз.ССР, **3**, 3, 1954.
7. B. Lewis, G. Elbe, Philos. Mag., **20**, 44, 1935.
8. B. Lewis, G. Elbe, J. Chem. Phys., **2**, 665 и 659, 1934.
9. Д. Г. Никитин, Диссертация, Ин-т хим. физ. АН СССР,
10. W. J. David, J. M. Mech, J. and Proc. Inst. Mech. Engers, **151**, 236, 1944.
11. W. T. David, Philos. Trans. Roy. Soc., **211A**, 375, 1912; Trans. Faraday Soc., **22**, 273, 1926; Proc. Roy. Soc., **98A**, 183 и 303, 1920.
12. E. E. Fiock, C. F. Marvin, F. R. Caldwell, C. H. Roeder, NACA, Tech. Rept. No 682, 1940.
13. E. E. Fiock, C. H. Roeder, NACA, Tech. Rept. No 553, 1936.
14. B. Lewis, G. Elbe, J. Chem. Phys., **3**, 63, 1935.
15. K. Wohl, M. Magat, Z. phys. Chem. **19B**, 117, 1932.
16. W. T. David, S. Leach, Philos. Mag., **18**, 307, 1934.
17. M. Pier, Z. Elektrochem., **16**, 897, 1910.
18. K. Wohl, G. Elbe, Z. phys. Chem., **5B**, 241, 1929.
19. R. J. Dwyer, O. Oldenberg, J. Chem. Phys., **12**, 351, 1944.
20. N. Bjerrum, Z. phys. Chem., **87**, 36, 1912.
21. А. И. Розловский и Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, **27**, 1610, 1953.
22. K. Wohl, Z. Elektrochem., **30**, 36, 1924.
23. K. Wohl, W. Kadow, Z. phys. Chem., **118**, 460, 1925.
24. B. Lewis, G. Elbe, J. Amer. Chem. Soc., **55**, 511, 1933.

25. E. Wicke, H. Friz, Z. Elektrochem., 57, 9, 1953.
26. А. Гейден, Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, Москва 1949.
27. H. Beutler, Z. phys. Chem., 29B, 315, 1935.
28. R. N. Doscher, J. Chem. Phys., 20, 330, 1952.
29. H. Wise, J. Phys. Chem., 58, 389, 1954.
30. W. H. Evans, T. R. Munson, D. D. Wagman, J. Res. Nat. Bur. Standarts, 55, 147, 1955.
31. M. S. Plessett, P. R. Gilmore, Trans. Amer. Assoc. Mect. Engrs., 68, 89 1946.
32. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun G. G. Pimentel, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Amer. Petrol. Inst., 1953.
33. H. W. Wooley, J. Res. Nat. Bur. Standards, 40, 163, 1948.
34. H. W. Wooley, R. B. Scott, F. G. Brickwedde, J. Res. Nat. Bur. Standards, 41, 379, 1948.
35. H. W. Wooley, J. Res. Nat. Bur. Standarts, 52, 289, 1954.
36. D. D. Wagman, J. E. Kilpatrick, W. G. Taylor, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, 34, 143, 1945.
37. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules, 2 ed. ed. Toronto — New York—London, 1950.
38. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine J. Jaffe. Selected values of chemical thermodynamic properties. Circ. № 500 1952.
39. P. Brix, G. Herzberg, Nat. Bur. Standards, Can. J. Phys., 32, 110, 1952.

AN INVESTIGATION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SUBSTANCES WITH THE AID OF THE METHOD OF EXPLOSION IN A SPHERICAL BOMB

I. THE METHOD

V. A. Medvedev (Moscow)

Summary

The principles have been considered underlying the method of explosion in a spherical bomb. It has been shown that under such conditions the combustion products are in complete thermodynamic equilibrium, including the distribution of the energy by the degrees of freedom of the molecules. The theoretical and practical results have shown the invalidity of the proposition upheld by a number of authors that the vibration heat capacity of gases does not attain completely equilibrium values under the conditions of explosion in a spherical bomb.

The heat losses occurring during the time from the beginning to the end of the burning of the mixtures of gases of different compositions have been calculated. A certain regularity has been revealed in these values. The general conditions determining the accuracy of the quantities determined by the explosion method have been discussed. Correction for the heat losses considerably increases the accuracy of the method.

A survey of investigations of thermodynamic properties carried out by the explosion method shows that it is sufficiently accurate.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXII 1958 № 8

ЭНТАЛЬПИЯ КОРУНДА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 100 ДО 900° С

К. З. Гомельский

При точных калориметрических измерениях в той или иной форме спользуется метод замещения, сущность которого заключается в экспеиментальной градуировке калориметра в условиях, достаточно близких условиям применения прибора.

При хорошем выборе способа градуировки должны в значительной мере утратить вое значение факторы, которым на ранних этапах развития калориметрии придавалось ольшое значение. К ним относятся: приближенный характер выражений для учета еплообмена калориметра и неточность определения действительной величины поправки а теплообмен, сложный характер связи между показаниями измерителя температуры температурным полем прибора. Необходимо отметить неизбежную неоднородность емпературного поля массивных калориметров, термическую инерцию измерителя емпературы и т. д.

Все эти обстоятельства нужно учитывать лишь постольку, поскольку тепловой реким калориметра при градуировке отличается от режима при измерениях.

Применительно к определению энтальпии по способу смешения метод замеения может еще дать возможность существенно уменьшить две весьма значительные шибки, которые очень часто недооценивают. Речь идет об определении начальной и коечной температур образца. Градуировка калориметра при помощи электрического тока тнюдь не является лучшим вариантом метода замещения. Лучше во многих случаях спользовать тепловой эффект надлежащим образом изученных процессов, более близких к исследуемому.

Настоящая статья содержит результаты исследования энтальпии теплоемкости синтетического корунда при температурах до 900° С. Это вещество обладает такими свойствами, что вполне может быть примеено в качестве образцового для градуировки калориметров.

Полученные независимыми способами данные [1] и настоящей работы хорошо совпадают и могут быть применены для проверки и градуировки калориметрических установок с удовлетворительной для большинства целей точностью.

Экспериментальная часть

Измерения проводились по методу смешения при помощи массивных калориметров изотермическими оболочками. Применялись калориметры с тепловым значением от 8000 до 2000 *дж/град*. В основном калориметрическая установка, ампула, образец и способ крепления образца в высокотемпературном термостате были такие, как описано в [2].

Высокотемпературный термостат представляет собой трубчатую печь с секционированной обмоткой и никелевыми блоками в рабочем пространстве. Регулировка тока в отдельных секциях нагревателя позволяла свести вертикальную составляющую градиента в центральном колоколообразном блоке термостата до величины 0,03 *град/см*. Однородность температурного поля контролировалась хромель-алюмелевыми дифференциальными термопарами, стационарно заделанными в термостате.

Измерения температуры центрального блока, в котором подвешивался образец, проводились до 400° С лабораторным платиновым термометром сопротивления, при более высокой температуре — платинородий-платиновой термопарой.

Колебания температуры всокотемпературного термостата не превосходили ±0,025° до 400° С и ±0,1° С — при более высоких температурах.

Измерение теплосодержания*. При измерениях использовались образцы массой 3—7 *г*, помещаемые в платиновые ампулы. Оценка и элиминирование теплопотерь при падении в калориметр осуществлялись так же, как описано ранее [2].

---

* В измерениях принимала участие В. Ф. Лугинина.

На основании опытов с различными ампулами и с образцами различной массы был установлено, что остаточная погрешность результата, связанная с теплопотерями о разца, не превосходит 0,01%.

Отдельными опытами была найдена необходимая длительность выдержки образ в печи при установившемся режиме. Оказалось, что при температурах до 300° С д статочно 40 мин., а при более высоких температурах 30 мин., чтобы погрешность от н догрева была меньше 0,01%.

Градуировка калориметра производилась при помощи постоянного электрическог тока. Приходилось считаться с влиянием различий изучаемого и образцового проце сов:

1. Форма кривой хода температуры калориметра при градуировке и при опыте н сколько различна, в особенности в начальной части главного периода. С этим, конечн связано и различие температурных полей.

2. Калориметр с остывающим в нем образцом имеет иное отношение поверхност к тепловому значению, чем имел в начальном периоде. Кроме этого, если при градуиро ке электрическим током в конечном периоде применима схема простого охлаждения, т для калориметра с образцом положение несколько иное [3,4].

Влияние всех перечисленных факторов невелико — сравнение результатов изме рений, выполненных в различных калориметрах, указывало, что оно не больше 0,1% Но эта величина не является пренебрежимо малой для образцового вещества. Поэтом было желательно предпринять более детальное исследование.

Отдельными опытами установили, что различие форм кривых главного периода н вызывает погрешности более 0,02%. Эта оценка получена путем сопоставления несколь ких серий градуировок калориметра, когда в калориметр подводилась одна и та ж энергия при сильно варьируемом времени пропускания тока. Что касается фак торов перечисленных в пункте 2, то их суммарное влияние оказалось не превыша ющим 0,05%.

Р е з у л ь т а т ы и и х о б с у ж д е н и е. Всего было произведен 45 измерений теплосодержания корунда при температурах до 1150° К.

Результаты измерений были отнесены к одной конечной температур образца, а именно 298,16° К.

Пересчитанные данные сглажены с использованием вторых разностей Значения, соответствующие круглым сотням градусов, были найдены пр помощи интерполяционной кривой. Среднее квадратичное отклонени

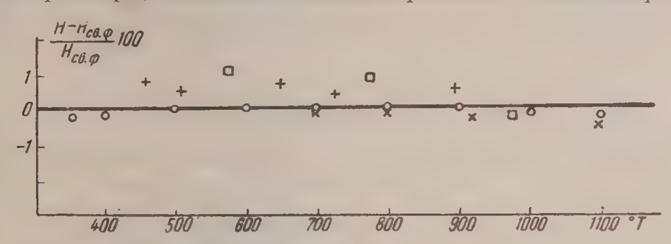
Энтальпия и теплоемкость корунда при постоянном давлении

T,°К	$H^{T}_{298,16}$, *дж/моль*	C_p, *дж/моль град*	T,°К	$H^{T}_{298,16}$, *дж/моль*	C_p, *дж/моль град*
360	5 272	90,13	760	48 650	119,21
380	7 118	93,30	780	51 040	119,82
400	9 012	96,06	800	53 440	120,43
420	10 958	98,69	820	55 860	121,03
440	12 948	100,79	840	58 280	121,57
460	14 979	102,52	860	60 720	122,16
480	17 048	104,23	880	63 170	122,76
500	19 150	105,90	900	65 630	123,22
520	21 284	107,44	920	68 100	123,87
540	23 447	108,77	940	70 580	124,36
560	25 636	110,08	960	73 070	124,78
580	27 851	111,28	980	75 580	125,19
600	30 098	112,42	1000	78 080	125,60
620	32 347	113,38	1020	80 600	125,97
640	34 625	114,34	1040	83 120	126,36
660	36 924	115,33	1060	85 650	126,71
680	39 232	116,12	1080	88 190	127,01
700	41 560	116,92	1100	90 740	127,25
720	43 909	117,73	1120	93 280	127,52
740	46 280	118,42	1140	95 880	127,77

экспериментальных точек от кривой соответствовало 0,05%. Округленные соответственно гарантируемой точности результаты сведены в таблицу, допускающую линейную интерполяцию.

Наибольшая из погрешностей получается из-за неточности определения температуры образца в высокотемпературном термостате. Погреш-

ость определения температуры в опытах с пустой ампулой влияет на конечный результат в нашем случае приблизительно в пять раз меньше. Обе и погрешности складываются из погрешности градуировки измерителя мпературы, погрешностей, связанных с расположением теплочувствительного элемента в термостате и с колебаниями температуры термостата. ве последние погрешности и влияние неоднородности температурных олей термостата и образца не превосходят в нашем случае 0,02%. Погрешности, связанные с воспроизведением и передачей температурной шкаы, могут быть оценены величиной 0,05%. Учитывая погрешности градуировки калориметра, неполное элиминирование теплопотерь образца,



Сравнение данных различных исследователей. Сплошная линия — Свердловский филиал ВНИИМ. ○ — Американское Бюро стандартов [1]; + — Шамейт и Коен [9]; □ — Гронов и Швитте [7]

огрешности определения конечной температуры образца в калориметре т. д., можно утверждать, что значения энтальпии, приведенные в таблице, е содержат погрешностей больше 0,3%. Для теплоемкости предельная огрешность оценивается величиной 0,5%.

Сравнение с данными других авторов. Результаты выполненных до 1932 г. измерений энтальпии корунда сведены [5,6]. Эти величины не обладают достаточной надежностью в силу невыокой техники измерений и неопределенности кристаллического состояния бразцов. Большего внимания заслуживают данные Гронова и Швитте 7], во всяком случае идентифицировавших кристаллическое строение. а рисунке сопоставлены данные вышеприведенной таблицы с результаами измерений, выполненных достаточно тщательно [1,7—9] с применеием различных типов калориметров.

Предельную погрешность своих значений Национальное бюро станартов США для энтальпии оценивает в 0,2%. Остальные авторы не дают ценок точности. Расхождение между таблицей настоящей работы и табл. в [1] полностью укладывается в гарантированные пределы. Это в равной тепени относится к значениям энтальпии и теплоемкости. В силу ранее казанного, такое совпадение служит дополнительным аргументом, что ак данные [1], так и настоящей статьи свободны от неучтенных калориетрических ошибок. Целесообразно пользоваться усредненными данныи, сохранив прежние оценки надежности.

Выводы

1. Определены энтальпия и теплоемкость корунда в интервале температур от 100 до 900° С.
2. Результаты измерений подтверждают возможность использовать орунд в качестве образцового вещества для высокотемпературной калоиметрии.

Свердловский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института метрологии им. Д. И. Менделеева

Поступила
22.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. T. Furukawa and associates, J. Res. Nat. Bur. Standards, 57, 1956; D. C. Ginnings and G. T. Furukawa, J. Amer. Chem. Soc., 75, 522, 1953.
2. Э. Н. Родигина и К. З. Гомельский, Ж. физ. химии, 29, 6, 195[illegible]
3. A. King and H. Grover. J. Appl. Phys. 12, № 7, 1941.
4. R. S. Jessup, J. Appl. Phys., 13, № 1, 1941.
5. Э. В. Брицке и др. Термические константы неорганических веществ, Изд-в[illegible] АН СССР, 1949.
6. K. K. Kelley, Bull. Bur. Mines. 371, 1934.
7. H. E. Gronow und H. E. Schwiete. Z. anorgan. und allgem. Chem., 21[illegible] 185, 1933.
8. C. H. Shomate and B. F. Naylor, J. Amer. Chem. Soc., 67, 72, 1945.
9. C. H. Shomate and A. G. Cohen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 285, 1955.

THE HEAT CONTENT OF CORUNDUM IN THE TEMPERATURE RANGE FROM 100 TO 900° C

K. S. Gomelsky *(Sverdlovsk)*

Summary

Values have been tabulated for the heat capacities and heat contents of α-Al_2O[illegible] (corundum) measured with the aid of isothermal jacketed calorimeters. The factors deter[illegible]mining the accuracy of the measurements have been indicated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПЕРЕХОДА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В. А. Кронгауз и Х. С. Багдасарьян

Ранее нами было показано, что при радиолизе растворов перекиси бензоила в бензоле происходит передача первично поглощенной энергии от возбужденных молекул бензола к молекулам перекиси [1, 2].

Вследствие этого количество распавшейся перекиси бензоила при радиолизе значительно больше, чем можно ожидать, считая, что из всей энергии, поглощенной раствором, самой перекисью поглощается только часть ее, пропорциональная электронной доле перекиси в растворе. При радиолизе растворов перекиси бензоила в циклогексане и этилацетате передача энергии от растворителя к перкиси не происходит.

Было обнаружено также, что бензойный ангидрид, молекулы которого имеют строение, аналогичное строению молекул перекиси бензоила, но в отличие от нее не имеют перекисной связи, также обладает способностью воспринимать энергию от возбужденных молекул бензола. В то же веся при радиолизе растворов алифатической перекиси третичного бутила в бензоле и циклогексане передача энергии от растворителя к растворенному веществу не происходит [3].

Полученные нами результаты дали основание высказать предположение, что эффективная передача энергии от одного компонента смеси к другому происходит лишь в том случае, когда оба компонента являются ароматическими соединениями. Такое предположение согласуется и с данными ряда авторов, изучавших флуоресценцию органических растворов под действием ионизирующего излучения [4, 5].

С целью дальнейшего выяснения радиационно-химического поведения двухкомпонентных органических растворов в настоящей работе изучалась радиационная полимеризация стирола в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты, а также кинетика совместной радиационной полимеризации стирола и метилметакрилата.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Полимеризация проводилась под действием γ-лучей Co^{60} при 30,2° С в дилатометре, описанном ранее [6]. В опытах использовались тщательно очищенные мономеры, которые перед заполнением дилатометра освобождались от растворенного в них воздуха в высоком вакууме. Заполнение дилатометра производилось также в вакууме. Скорость полимеризации определялась как по понижению мениска в капилляре дилатометра, так и по весу образовывавшегося полимера; глубина полимеризации не превышала 5%. Величина дозы определялась железосульфатным дозиметром и составляла ~13 *рентген/мл сек.*

На рис. 1 показана зависимость количества заполимеризовавшегося стирола от дозы (времени облучения) как в отсутствие, так и в присутствии перекиси бензоила. Как видно из рисунка, введение 0,01 *моль/л* перекиси в стирол увеличивает скорость полимеризации последнего в три раза, т. е. скорость образования радикалов, инициирующих полимеризацию, увеличивается в девять раз.

Если выход радикалов из каждого компонента этой системы не зависит от присутствия другого компонента (радиационно-химическая аддитивность), то для общего выхода радикалов v_R получим выражение

$$v_R = kJ_0 (c_п e_п G^R_п + c_с e_с G^R_с), \qquad (1)$$

где c — концентрация компонента, e — число электронов в молекуле данного компонента, G^R — выход радикалов, J_0 — количество падающей энергии, k — коэффициент пропорциональности.

Для выхода радикалов в чистом стироле имеем

$$v_{R\ c} = kJ_0c_c\ e_c\ G_c^R. \quad (2)$$

Разделив уравнение (1) на (2), получим

$$\frac{v_R}{v_{R\ ст}} = 1 + \frac{c_п\ e_п\ G_п^R}{c_c\ e_c\ G_c^R}. \quad (3)$$

Выход радикалов при прямом действии радиации на перекись бензоила ($G_п^R$) в растворе равен 80 на 100 eV поглощенной энергии [1]. Для стирола, как было нами найдено (см. ниже), $G_c^R = 0{,}52$.

Расчет по уравнению (3) показывает, что прибавление к стиролу 0,01 *моль/л* перекиси бензоила увеличивает выход радикалов только на ~35%.

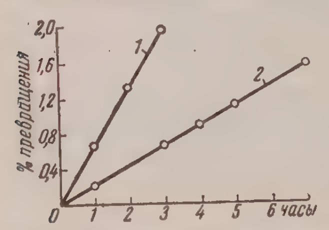


Рис. 1. Зависимость количества заполимеризовавшегося стирола от времени облучения: *1* — чистый стирол; *2* — стирол + 0,01 *моль/л* перекиси бензоила

Найденное на опыте увеличение выхода радикалов в девять раз можно объяснить, в соответствии с представлениями, развитыми ранее [1,2], переходом энергии возбуждения от молекул стирола к молекулам перекиси. Образующиеся возбужденные молекулы перекиси распадаются на радикалы, инициирующие полимеризацию.

При добавлении к стиролу 0,01 *моль/л* динитрила азоизомасляной кислоты, энергия распада которого на радикалы такая же, как и у перекиси бензоила (~30 *ккал/моль*), скорость полимеризации стирола не изменяется, т. е. добавка 0,01 *моль/л* динитрила азоизомасляной кислоты заметно не влияет на скорость образования свободных радикалов, инициирующих полимеризацию. Отсюда можно заключить, что в данном случае не происходит передача энергии от растворителя к растворенному веществу.

Так как молекула динитрила азоизомасляной кислоты не содержит ароматических колец, то различие в радиационном поведении перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты вновь подтверждает предположение о том, что роль перекиси как акцептора энергии существенным образом определяется ее ароматическим строением.

Радиолиз растворов перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты позволяет сравнительно легко обнаружить наличие или отсутствие эффекта перераспределения первично поглощенной энергии между компонентами смеси, благодаря малой энергии разложения этих соединений. Однако использование этих веществ не позволяет широко варьировать состав смеси из-за их ограниченной растворимости. Между тем, как было показано Т. С. Никитиной и Х. С. Багдасарьяном [6] на примере радиационной полимеризации в растворах, изучение зависимости скорости инициирования от состава смеси позволяет выяснить некоторые радиационно-химические особенности двухкомпонентных смесей.

В свете высказанных соображений представляет интерес исследовать кинетику радиационной совместной полимеризации, в частности исследовать влияние состава мономерной смеси на скорость образования первичных радикалов, инициирующих полимеризацию.

Нами была изучена совместная полимеризация стирола и метилметакрилата.

На рис. 2 показана зависимость начальной скорости полимеризации

г состава мономерной смеси. Прибавление к метилметакрилату неболь-ого количества стирола резко снижает скорость полимеризации. Необ-одимо отметить, что при инициировании сополимеризации стирола и ме-илметакрилата перекисью бензоила или динитрилом азоизомасляной ислоты скорость полимеризации в присутствии стирола также снижается, о значительно меньше [7—9]. Это различие, по-видимому, связано с тем, то при инициировании перекисью или динитрилом азоизомасляной кис-оты скорость инициирования стирола, метилметакрилата и их смесей дна и та же [10], в то время как при инициировании γ-лучами или ультра-иолетовым светом скорость инициирования, т. е. скорость образования ервичных свободных радикалов су-ественно зависит от радиационной стойчивости каждого мономера, ко-орая у стирола значительно выше, ем у метилметакрилата [6, 11].

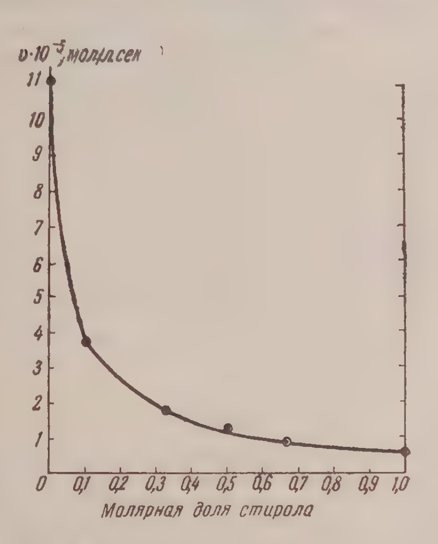


Рис. 2. Зависимость скорости совместной полимеризации стирола и метилметакрилата от состава исходной смеси мономеров

Скорость радиационного иницирования совместной полимеризации ависит от состава мономерной сме-и. Для чистых мономеров скорость бразования первичных радикалов, авную скорости инициирования ($v_{\text{ин}}$), ожно вычислить из уравнения кине-ики радикальной полимеризации:

$$v = k_{\text{р}} / k_0^{1/2} v_{\text{ин}}^{1/2} M,$$

де v — скорость полимеризации, $k_{\text{р}}$ k_0 — константы роста и обрыва епи, M — концентрация мономера. ринимая, что при 30° $k_{\text{р}} / k_0^{1/2}$ для тирола и метилметакрилата равны ,86·10⁻² и 4,4·10⁻², получаем для тирола $v_{\text{ин}} = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ *моль / л сек*, для метилметакрилата $v_{\text{ин}} = 6{,}7 \cdot 10^{-8}$ *моль / л сек*. Зная $v_{\text{ин}}$, можно вычислить радиационный выход вободных радикалов на 100 eV энергии γ-излучения, поглощенной моно-ером (G). Для стирола $G = 0{,}52$, для метилметакрилата $G = 6{,}6$ *.

В случае совместной полимеризации стирола и метилметакрилата ско-ость инициирования может быть вычислена по уравнению Мелвиля [12]

$$-\frac{d(M_1 + M_2)}{dt} = \frac{(r_1 M_1^2 + 2M_1M_2 + r_2M_2^2)\, v_{\text{ин}}^{1/2}}{(\delta_1^2 r_1^2 M_1^2 + 2\Phi\delta_1\delta_2 M_1 M_2 + \delta_2^2 r_2^2 M_2^2)^{1/2}},$$

де M_1 и M_2 — концентрации соответственно стирола и метилметакрилата. $_1 = k_{\text{р11}} / k_{\text{р12}}$; $r_2 = k_{\text{р22}} / k_{\text{р21}}$; $\delta_1 = k_{\text{о1}}^{1/2} / k_{\text{р11}}$; $\delta_2 = k_{\text{о2}}^{1/2} / k_{\text{р22}}$; $\Phi = k_{\text{о12}} / k_{\text{о1}}^{1/2} k_{\text{о2}}^{1/2}$.

Так как было показано [13—15], что при радиационном инициирова-ии совместной полимеризации стирола и метилметакрилата зависимость остава полимера от состава мономерной смеси та же, что и при других пособах инициирования радикальной полимеризации, то для r_1 и r_2 при 0° могут быть приняты значения 0,48 и 0,42, найденные для случая пере-исного инициирования [7]; δ_1 и δ_2 принимались равными 117 и 22,8.

* В работе Т. С. Никитиной и Х. С. Багдасарьяна [6] были получены значения для стирола и метилметакрилата, равные 0,4 и 4,9. Несовпадение данных, получен-ых ранее и в настоящей работе, связано с некоторыми различиями в методике про-едения дозиметрических измерений.

Хотя по определению фактор Ф является постоянной величиной в действительности Ф, определяемый из кинетики совместной полимеризации, не остается постоянным при изменении состава смеси мономеров как это следует из данных Уолинга [9] и других авторов [16], а также и приведенных ниже наших данных. Так как величина $v_{\text{ин}}$, рассчитанная по формуле Мелвиля, сильно зависит от значения Ф, то непостоянство Ф не позволяет сделать однозначного вывода о зависимости скорости инициирования от состава исходной смеси мономеров. Поэтому для установления зависимости скорости инициирования от состава исходной смеси мономеров мы измерили индукционный период при полимеризации в присутствии дифенилпикрилгидразила.

В присутствии воздуха дифенилпикрилгидразил быстро взаимодействует со стиролом и метилметакрилатом [17, 18], поэтому приготовлени растворов его в мономерах производилось путем перегонки в вакуум

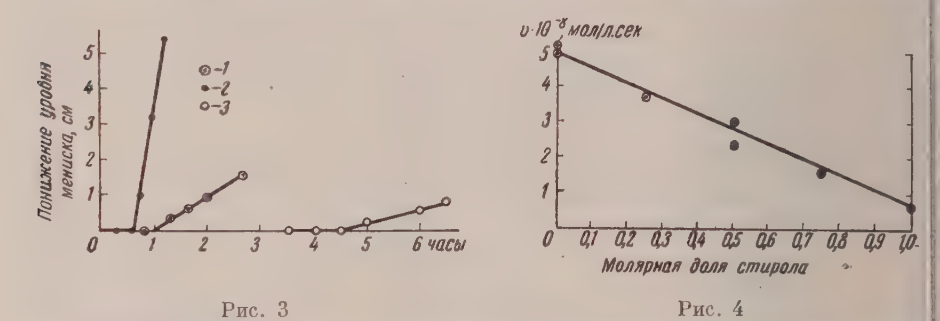


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии 0,0001135 моль/л дифенилпикрилгидразила: *1* — чистый стирол; *2* — чистый метилметакрилат; *3* — эквимолярная смесь стирола и метилметакрилата

Рис. 4. Зависимость скорости инициирования от состава смеси мономеров

заранее освобожденного от воздуха мономера в ампулу, содержавшую заданное количество ингибитора.

На рис. 3 показаны характерные кривые полимеризации в присутствии дифенилпикрилгидразила.

Вычисленная из индукционного периода скорость инициирования чистого стирола равна $0{,}63 \cdot 10^{-8}$ *моль/л сек*, а чистого метилметакрилата $5 \cdot 10^{-8}$ *моль/л сек*.

Различия значений скоростей инициирования, определенных из индукционного периода и из скоростей полимеризации, лежат в пределах ошибок опыта и точности определения кинетических констант полимеризации.

На рис. 4 показана вычисленная из продолжительности индукционных периодов зависимость скорости инициирования от состава мономерной смеси. Из рисунка видно, что изменение $v_{\text{ин}}$ в пределах точности измерений подчиняется правилу аддитивности, т. е. количество радикалов, образующихся из каждого компонента смеси, пропорционально молярной доле этого компонента.

Зная скорости полимеризации и инициирования, можно вычислить по уравнению Мелвиля значения Ф для различных составов исходной смеси мономеров. Вычисления показывают, что при увеличении молярной доли стирола от 0,1 до 0,66 величина Ф монотонно уменьшается от 48 до 12,9.

Причины непостоянства Ф не ясны. Возможно, что зависимость Ф от состава смеси отражает неточность исходных допущений, на основе которых выведены уравнения совместной полимеризации.

Авторы выражают свою благодарность академику С. С. Медведеву за интерес к настоящей работе.

Выводы

1. Определены скорости полимеризации стирола под действием γ-излучения Co^{60} в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты при 30°. При добавлении 0,01 *моль/л* перекиси бензоила скорость полимеризации увеличивается в три раза, что указывает на переход поглощенной энергии от стирола к перекиси и распад перекиси на радикалы, инициирующие полимеризацию.

Добавка 0,01 *моль/л* динитрила азоизомасляной кислоты не влияет на скорость полимеризации стирола.

2. Изучена кинетика совместной радиационной полимеризации стирола и метилметакрилата. Прибавление стирола к метилметакрилату резко снижает скорость полимеризации.

3. По индукционному периоду в присутствии дифенилпикрилгидразила определена зависимость скорости инициирования от состава исходной смеси мономеров. Скорость инициирования уменьшается по линейному закону с увеличением концентрации стирола, что свидетельствует об отсутствии передачи энергии от одного мономера к другому.

4. Полученные результаты находятся в согласии с высказанным ранее предположением, что в двухкомпонентных системах эффективная передача энергии от одного компонента к другому происходит только в тех случаях, когда оба компонента являются ароматическими соединениями.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
23.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян. Докл. АН СССР, 114, № 4, 829, 1958.
2. В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, Сб. «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы», стр. 205, М., 1958, Изд. АН СССР.
3. В. А. Кронгауз и Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, **32**, 717, 1958.
4. H. Kallmann, M. Fürst, J. Chem. Phys., **23**, 607, 1955.
5. N. Hayes, D. G. Ott, V. Kerr, B. S. Rogers, Nucleonics, **13**, 38, 1955.
6. Т. С. Никитина, Х. С. Багдасарьян, Сб. работ по радиационной химии, М., 1955, стр. 183.
7. H. W. Melwille, L. Walentine, Proc. Roy. Soc., **200**, 337, 1950.
8. E. J. Arlman, H. W. Melwille, L. Walentine, Recueil. trav. chim., 68, 945, 1949.
9. G. Walling, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1930, 1949.
10. J. E. Bevington, J. H. Bradbury, G. M. Burnett, J. Polymer, Sci., **12**, 469, 1954.
11. Х. С. Багдасарьян, Тр. VI конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 339.
12. H. W. Melville, B. Noble, W. F. Watson, J. Polymer Sci., **2**, 229, 1947.
13. M. H. Lindsey, D. E. Brown, D. W. Pletcher, Phys. Rev., **94**, 1412, 1954.
14. W H. Seitzer, H. H. Goeckermann, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 755, 1953.
15. Ballantine, Colombo, Glines, Monowitz, Chem. Eng. Prog. Symposium Ser., **50**, 267, 1954.
16. G. M. Burnett, Mechanism of Polymer Reactions, N. Y., 1954.
17. K. E. Rassel, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5052, 1953.
18. A. Chapiro, J. Durup, J. Grosmangin, J. Chem. Phys., **50**, 483, 1955.

A POLYMERIZATION STUDY OF THE RADIOCHEMICAL EFFECT OF EXCITATION ENERGY TRANSFER IN TWO-COMPONENT SYSTEMS

B. A. Kronhays **and** ***Kh. S. Bagdasaryan*** *(Moscow)*

Summary

The rate of styrene polymerization under the influence of irradiation by Co^{60} in the presence of benzoyl peroxide and azoisobutyrodinitrile has been determined at 30°. The addition of 0.01 *mole/l* benzoyl peroxide increases the rate of polymerization threefold, indicating that the absorbed energy passes over from the styrene to the peroxide, the latter decomposing into radicals initiating the reaction. The addition of 0.01 *mole/l* of azoisobutyrodinitrile has no effect on the polymerization rate.

The kinetics of the radiation copolymerization of styrene and methyl methacrylate have been studied. The addition of styrene to methyl methacrylate sharply lowers the rate of reaction.

The dependence of the rate of initiation on the composition of the initial mixture of monomers has been determined from the induction period in the presence of DPPH. The rate of initiation falls linearly with increase in the initial styrene concentration, which is evidence of the absence of energy transfer from one monomer to the other.

The results obtained are in agreement with the previously expressed assumption that in two-component systems effective energy transfer from one component to the other takes place only when both are aromatic compounds.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСПРОСТРАНЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ УДАРНЫХ РАЗРЫВОВ

В. Б. Леонас

Образование и распространение ударных разрывов, возникающих при горении в сферических сосудах недостаточно изучалось экспериментально. Существует большое сходство газодинамических явлений, сопровождающих распространение пламен в трубах и сферических сосудах. Однако теоретическое изучение вопросов образования плоских ударных разрывов, в отличие от сферических, достигло значительно больших успехов.

Задача о формировании ударного разрыва при ускоренном движении поршня в трубе (в случае горения таким поршнем является расширяющийся сгоревший газ) была поставлена и исчерпывающим образом решена Гюгонио [1]. Им, в частности, показано, что заданному закону ускоренного движения поршня соответствует вполне определенный момент и место образования ударного разрыва.

Попытка проведения анализа Гюгоньо в применении к сферически-симметричным движениям наталкивается на большие трудности. Появление в этом случае в уравнении неразрывности дополнительного члена $2\ \rho u/r$ не дает возможности распространить анализ Гюгоньо на сферические движения.

Вопрос образования ударного разрыва при расширении газового шара с постоянной скоростью, по закону $r = ct$, рассматривался теоретически [2, 3]; показана необходимость существования ударного разрыва перед расширяющимся шаром (сферическим поршнем). Однако в процессах горения мы обычно сталкиваемся с ускоренным движением фронта пламени, и поэтому эти результаты могут иметь ограниченную применимость. Кроме того, в этих работах оставлен открытым вопрос о моменте и месте образования ударного разрыва.

В настоящей работе делается попытка экспериментального изучения возникновения и распространения сферических ударных разрывов.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в стальной сферической камере (внутренний диаметр 400 *мм*). Камера (рис. 1) была оборудована смотровыми окнами, закрывавшимися плоскопараллельными стеклянными пластинами (величина поля зрения при кадровой съемке 230 *мм*, при щелевой развертке 200 *мм*). Предварительно заготовленная взрывчатая пропано-кислородная смесь напускалась в откачанную камеру. Взрыв смеси фотографировался методом оптической развертки, возникающей теплеровской картины. Для этой цели использовался стандартный прибор схемы Максутова ИАБ-451. Проскок поджигающей искры был синхронизирован с открыванием затвора. При помощи пьезоэлектрического датчика давления, установленного в стенке камеры, фиксировались изменения давления.

Во всех прежних исследованиях сферической детонации приходилось сталкиваться с невозможностью получения сильного самоускорения фронта пламени, а в связи с этим с невозможностью осуществления самопроизвольного перехода нормального горения в детонацию. Аналогичный результат получен нами в широком диапазоне концентраций и начальных давлений для пропано-кислородных смесей. Характерный вид полученных в этом случае разверток дан на рис. 2. Соответствующие осциллограммы имеют вид горбообразных кривых с весьма пологим передним фронтом. Обработка полученных снимков показала, что распространение пламени

имеет неравномерный характер. Однако были не вполне ясны причины, вызывающие эту неравномерность движения фронта пламени. Скоростное фотографирование процесса распространения пламени с частотой съемки 50 000 кадр/сек. позволяет, как нам кажется, решить этот вопрос.

На рис. 3 приводятся последовательные кадры съемки процесса распространения пламени, полученные при помощи кинокамеры ФП-22 ГОИ. Отчетливо видно, что в некоторый момент гладкая шаровая поверхность фронта пламени становится бугристой, ячеистой. При этом размер появляющихся ячеек не остается неизменным. Возникновение такой ячеистой структуры, очевидно, сопровождается увеличением общей поверхности пламени, что должно вызвать ускорение его. Ответственность за появление подобной структуры пламени несет, по-видимому, предсказанное Л. Д. Ландау явление «автотурбулизации». Л. Д. Ландау [4] показал, что поверхность пламени является абсолютно неустойчивой по отношению к наложенным на него бесконечно малым возмущениям. Причинами таких возмущений могут быть, например, локальные неоднородности концентрации, температуры и т. п.

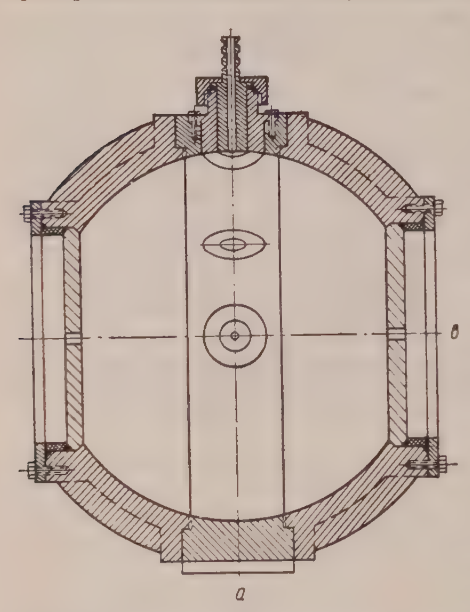


Рис. 1. Схематическое изображение взрывной камеры. Внутренний диаметр 400 *мм*. Поджигающие электроны не показаны

Однако, в наших опытах, ускорения, обусловленные этим эффектом «автотурбулизации», были весьма незначительны ($10^3 g$, g — ускорение земного притяжения). Если считать, что ускорения, необходимые для формирования сферического ударного разрыва, должны быть по порядку величины близки к достигаемым при образовании плоского разрыва в трубе (10^5 — $10^6 g$), то ясно, что полученные ускорения фронта пламени практически не могут обеспечить формирования ударного разрыва.

Как указывалось выше, с трудностью такого рода сталкивались все исследователи сферической детонации. Обычно преодоление этой трудности достигалось введением в горючую смесь (посредством подрыва небольшого количества твердого взрывчатого вещества) мощного ударного разрыва, трансформировавшегося затем в детонационную волну. Этот метод вызывает определенные возражения.

В настоящей работе использовался другой метод, основанный на следующем. Поскольку развивающихся ускорений пламени недостаточно для формирования ударного разрыва, необходимо попытаться каким-либо образом интенсифицировать процесс его распространения. Явление «автотурбулизации» подсказывает способ такой интенсификации. В самом деле, если в начальной стадии распространения на поверхность фронта пламени наложить дополнительные к самопроизвольно возникающим возмущения, то в силу действия механизма «автотурбулизации» они будут усиливаться. Результатом этого должно быть резкое ускорение пламени. Действительно, при помощи описываемого ниже устройства, названного «ускорителем», удалось увеличить скорость распространения пламени от 60—70 до 600—800 *м/сек*. Причем эти скорости достигались за весьма малые промежутки времени ($\sim 10^{-4}$ сек.). Развивавшиеся при этом ускорения

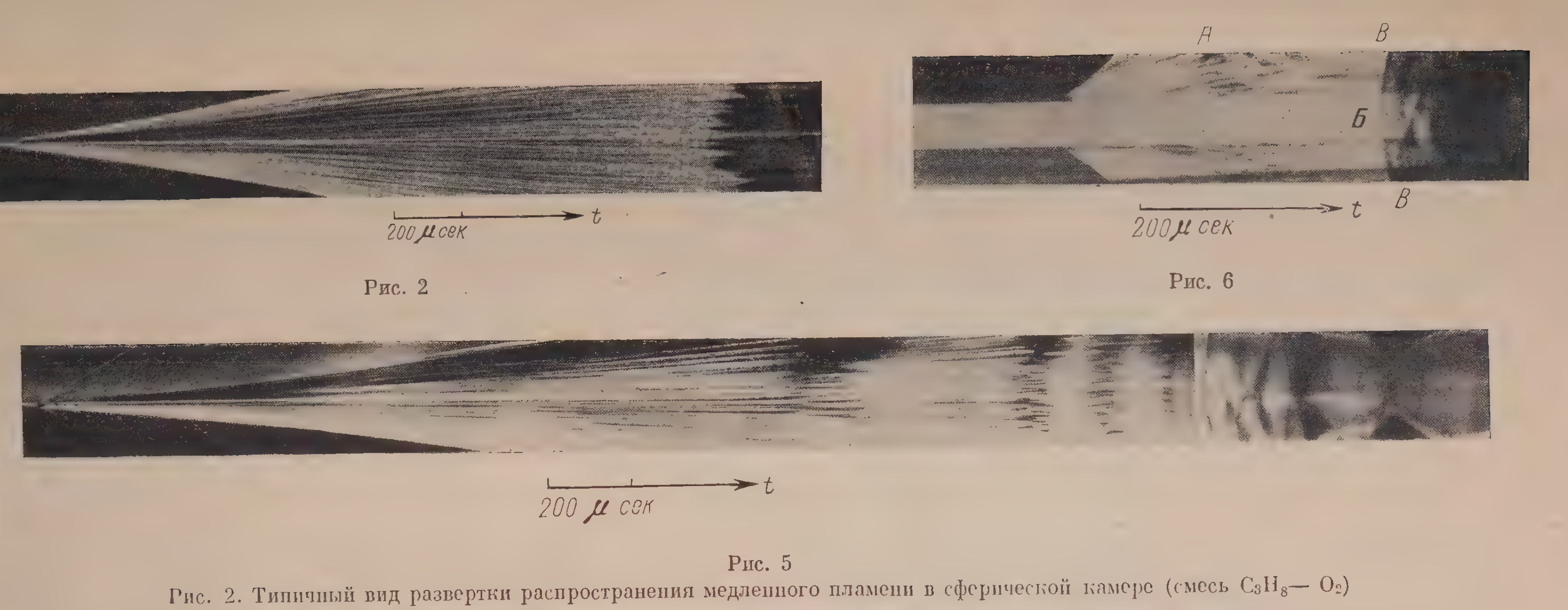


Рис. 2

Рис. 6

Рис. 5

Рис. 2. Типичный вид развертки распространения медленного пламени в сферической камере (смесь $C_3H_8 - O_2$)

Рис. 5. Полная картина развертки процесса распространения пламени в сферической камере

Рис. 6. Развертка движения пламени, прошедшего через «ускоритель». Видно появление наклонных следов (БВ)типа рис. 6. Линия AB соответствует сходящейся к центру волне сжатия

фронта пламени имели величины уже порядка $10^6 g$. Достижение таких ускорений пламени позволило осуществить формирование детонационного разрыва на расстоянии 5—10 *см* от центра камеры. Рис. 4 дает представление об этом. На снимке (рис. 4) видно ускоренное распространение пламени, начинающееся в точке *o*, переход в детонацию, распространение детонационной волны и движение в противоположную сторону детонационной волны. Картина аналогична явлению детонации в трубах. Скорость детонационного разрыва имеет величину 2500 *м/сек** (20% C_3H_8 — 80% O_2).

Как сказано выше, самопроизвольный переход в детонацию удалось осуществить при использовании специального устройства — ускорителя.

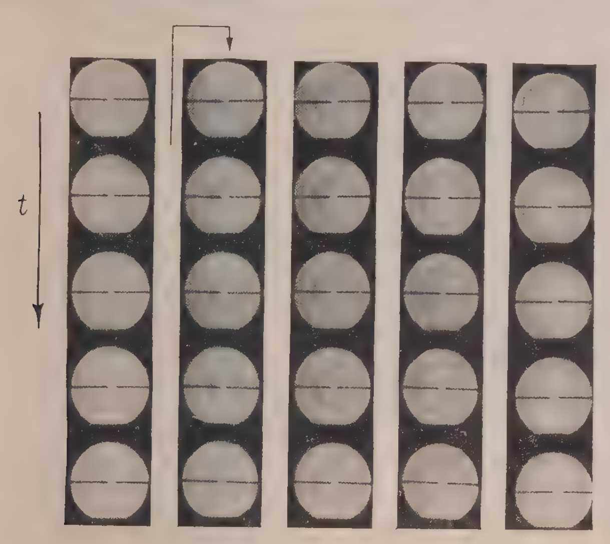


Рис. 3. Последовательные кадры киносъемки процесса распространения пламени в сферической камере. Время между кадрами в столбце $2 \cdot 10^{-5}$ сек., между столбцами $4 \cdot 10^{-4}$ сек.

Последний представляет собой две полые металлические полусферы, поверхность которых просверлена рядом сквозных отверстий. Полусферы крепились на поджигающих электродах. При прохождении пламени через них его поверхность весьма сильно возмущалась; кроме того, происходила турбулизация потока свежей смеси имеющегося перед фронтом пламени. Совместное действие обоих этих факторов приводило к наблюдаемым эффектам ускорения и последующему возникновению детонации. Ограниченные размеры взрывной камеры, к сожалению, не дают возможности сделать какие-либо заключения о степени устойчивости возникающего детонационного режима распространения пламени.

При изучении процесса распространения сферических пламен было обнаружено весьма своеобразное явление. На рис. 5 приводится полная картина фотографической развертки процесса. Как видно из рис. 5, через некоторое время ($\sim 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ сек.) после поджига на пленке появляются два четких наклонных следа, соответствующих распространению какого-то возмущения. Скорость, рассчитываемая из наклона темных линий (рис. 5), имеет величину порядка 2500—3000 *м/сек*. Снимки подобного рода получались регулярно только для пропано-кислородных смесей в определенном диапазоне концентраций (5—25% C_3H_8), начальное давление которых превышало величину 250 *мм* рт. ст.

* В настоящей работе не ставилась задача определения точных значений скорости детонации.

Полученные осциллограммы давления резко отличаются от соответст вующих процессу типа рис. 2. В этом случае они представляют собой после довательность крутых пиков, амплитуды которых имели величины поряд ка 15 *ат*. Статическая тарировка датчика давлений не позволял измерять истинные значения давления.

В опытах с водородо-кислородными смесями подобные развертки н удавалось получать ни при каких условиях. Появление наклонных следо (рис. 5) могло бы, по-видимому, быть объяснено выходом фронта пламен на плоскость смотрового стекла.

Из простых геометрических соображений ясно, что если $a < в$ (рис. 1) то выход распространяющегося возмущения на стекло произойдет раньше чем будет полностью перекрыто пол зрения ($в$); если $a > в$, то позже, а случае $a = в$ — одновременно. Таки образом в наших опытах выход воз мущения на стекло должен произой ти после перекрытия им всего пол зрения, что, как видно, имеет мест на рис. 5. Однако такое объяснени причины появления наклонных сле дов (рис. 5) плохо согласуется с следующим.

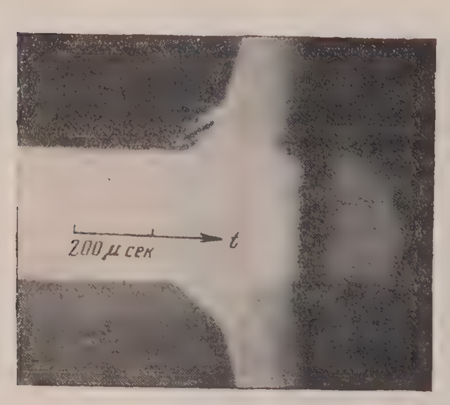


Рис. 4. Развертка сферической детонации в смеси 20% C_3H_8— 80% O_2. Скорость детонационной волны 2500 *м/сек*. Широкая светлая полоса — след непрозрачного ускорителя

На неприводимых здесь снимка собственного свечения видно, чт этим следам соответствует весьм сильное свечение, в то время как свечение пламени столь слабо, что абсолютно не регистрируется на пленке (пленка типа ДК).

Далее расчет показывает, что если бы наклонные линии соответствовали выходу фронта пламени на стекло, то следовало бы предположить, что после прохождения поля зрения фронт пламени замедляется; особенно четко это видно на снимках, полученных с применением ускорителей (рис. 6). Против такого объяснения говорит также и упоминавшееся изменение характера осциллограмм давления.

Таким образом следует заключить, что наклонные следы (рис. 5) не связаны с выходом фронта пламени на стекло. Коль скоро их появление не связано с выходом фронта пламени, из характера развертки (рис. 5) можно заключить, что наклонные следы соответствуют распространению из центра камеры мощного возмущения типа ударной волны.

Возникновение последнего можно, по-видимому, объяснить кумулированием в центре камеры слабых волн сжатия, порожденных фронтом пламен и его взаимодействием со стенкой камеры.

В заключение выражаю свою признательность проф. А. С. Предводителеву за постановку задачи и внимание в ходе ее выполнения.

Выводы

В работе экспериментально изучено возникновение и распространение сферических ударных разрывов. Предложен способ осуществления резкого самоускорения сферического фронта пламен с последующим переходом в детонацию.

При изучении распространения быстрых сферических пламен обнаружено своеобразное явление и сделана попытка качественно объяснить его кумулированием элементарных возмущений.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
23.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

H. Hugoniot, J. de l'Ecole Polyt., 58, 1, 1889.
G. J. Taylor, Proc. Roy. Soc. (A) 186, 273, 1946.
Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике. Гостехиздат, Москва, 1955.
Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, Москва, 1954.
Я. Б. Зельдович, С. М. Когарко и Н. Н. Симонов, Ж. техн. физики, 26 (1744), 1956.

A STUDY ON THE INITIATION AND PROPAGATION OF SPHERICAL DETONATIONS

V. B. Leonas (Moscow)

Summary

The results are described of a study on the initiation and propagation of spherical etonations. Spherical detonation in a propane-oxygen mixture was accomplished with the d of special devices accelerating the spreading of the flame. In addition the results of udies on the initiation of detonation in the reacted gas are presented. The theoretically edicted reflection of a detonation converging in a point has been realized experimentally.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 8

АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В СТРУЕ СИЛИКАТА НАТРИЯ

Б. М. Лепинских, О. А. Есин и В. И. Мусихин

Измерение вязкости и коэффициента преломления в текущих высокополимерных жидкостях показывает, что длинные цепочечные молекулы ориентируются вдоль потока [1]. Этим же объясняется и анизотропия электропроводности, наблюдаемая при течении разбавленного раствора фосфорной кислоты [1]. Предполагается, что в проводимости участвуют крупные цепочечные анионы, которые вследствие их ориентации по направлению течения труднее перемещаются под влиянием электрического поля поперек потока, чем вдоль него.

Расплавленные силикаты также сильно полимеризованы; они содержат цепочечные, кольцевые и другие типы сложных кремнекислородных анионов [2]. Однако проводимость здесь осуществляется преимущественно катионами [3—6]. Возникает вопрос, может ли при течении силикатов осуществиться такая ориентация анионов, при которой сопротивление движению катионов будет различно вдоль и поперек потока. Экспериментальное решение этого вопроса даст дополнительные сведения о структуре сложных анионов [7]. С этой целью нами были проведены нижеследующие измерения с расплавами системы Na_2O — SiO_2.

Экспериментальная часть

Конструкция прибора. Главной частью измерительной установки (рисунок) является фарфоровая трубка *1*, через которую протекал силикат. В нее впаивались три электрода из вольфрамовой проволоки (*2*, *3* и *4*). Концы их не выступали дальше внутренней поверхности трубки. Это устраняло завихрения в текущем расплаве. Два электрода находились на одном уровне с диаметрально противоположных сторон, а третий на 1,5 *см* выше первого.

Силикат расплавляли в угольном цилиндре *5* печи сопротивления и при подъеме стопора *6* он вытекал через фарфоровую трубку *1*, закрепленную в графитовой пробке *7*. Для обеспечения ориентации сложных анионов в потоке создавали условия ламинарного движения жидкости. Скорость струи определялась вязкостью и была различной, но не превосходила 45 *см/сек*, поэтому даже при истечении расплава с наименьшей вязкостью число Рейнольдса не превышало 20. В этом случае переход от разгонного к нормальному течению Гагена — Пуазейля происходит на начальном участке длиною менее 1 *см* [8]. Электроды устанавливали на расстоянии 4—5 *см* от верхнего конца трубки.

Пространство между последней и стенками пробки заполняли алундовым порошком [8] и закрывали снизу сухим асбестом [9]. Чтобы обеспечить изотермическую работу электродов, нижнюю часть пробки покрывали асбестом *10*, а на него наматывали подогреватель *11* из сплава — 2, который выравнивал температуру по длине трубки.

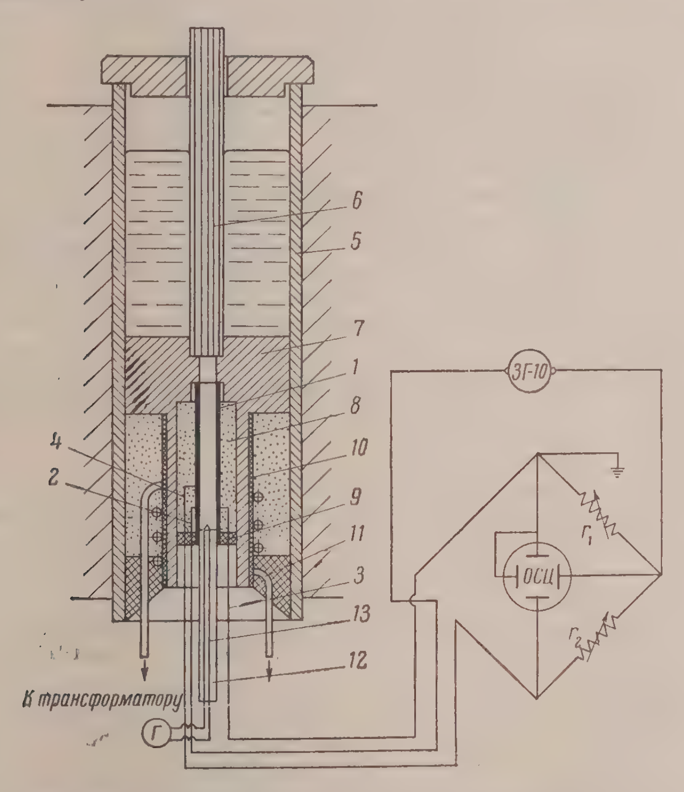
Электрическая схема. Для того чтобы одновременно и в короткий промежуток времени измерить сопротивления вдоль и поперек струи, применялась измененная мостиковая схема с электронным осциллографом в качестве нуль-инструмента. Двумя плечами моста (r_1 и r_2) служили обычные магазины сопротивлений с бифилярными обмотками, а двумя другими — сопротивления силиката между электродами *1—2* вдоль потока и *1—3* поперек него. Питание моста производилось при помощи генератора звуковой частоты ЗГ-10.

Описанная схема позволяла определять лишь отношение сопротивлений между вертикально и горизонтально расположенными электродами. Сравнение этого отношения, найденного для неподвижного расплава, с таковым для текущего силиката позволяло судить о наличии или отсутствии анизотропии проводимости в потоке. При этом изотермичность работы электродов исключала ошибки, связанные с температурными изменениями электропроводности силиката.

Порядок проведения опыта. Силикат, предварительно приготовленный из Na_2CO_3 марки х. ч. и минерального кварца, загружали в печь с закрытым

стопором *6* пробкой. После расплавления его выдерживали при 1150—1300°. Затем включали подогреватель *11* и в фарфоровую трубку *1* вставляли нижний стопор *12* с Pt — PtRh термопарой *13*.

Когда последняя указывала требуемую температуру (например, 1200°), поднимали верхний стопор *6*. Силикат заполнял трубку *1*, и измеряли отношение сопротивлений между электродами *2—3* и *2—4* в неподвижном расплаве. Затем при скомпенсированном мосте открывали нижний стопор *12* и силикат вытекал через трубку из печи в железную изложницу.



Электрическая схема и измерительная установка для определения анизотропии электропроводности: *1* — фарфоровая трубка; *2*, *3*, *4* — электроды; *5* — графитовая трубка; *6* — верхний стопор; *7* — графитовая пробка; *8* — засыпка из алунда; *9* — асбестовое уплотнение; *10* — асбестовая изоляция; *11* — подогреватель из сплава — 2; *12* — нижний стопор; *13* — термопара; *г* — гальванометр

Для некоторых составов расплава равновесие моста нарушалось при их протекании и требовалась новая балансировка, дававшая другое соотношение сопротивлений между электродами *2—3* и *2—4*. Разность этих отношений в движении и в покое, выраженная в процентах, фиксировалась как «отклонение». Для каждого состава силиката проводили два параллельных опыта, которые обычно давали воспроизводимые результаты.

Обсуждение результатов

В таблице приведены содержания Na_2O в силикатах, температуры, при которых производили измерения и наблюдаемые отклонения. Полученные результаты показывают, что в ряде случаев имела место отчетливая анизотропия электропроводности. При этом во всех таких опытах отклонение происходило всегда в одну сторону, а именно сопротивление уменьшалось вдоль струи и увеличивалось поперек нее.

Этот факт нельзя объяснить перепадом температур или тормозящим влиянием потенциалов, возникающих при течении, так как электроды

Анизотропия электропроводности в струе силиката натрия различного состава

Мол. % Na_2O	22	29	36	40	43	46,5	50	52,5	57
t, °C	1300	1200	1200	1150	1150	1200	1150	1160	1200
Отклонение, %	—	16	—	21	—	23—25	—	27	30

находились практически в изотермической зоне, а измерения проводились при частоте 20 000 *гц*. Вероятнее всего, что отклонения связаны со структурой расплава.

Известно [9—11], что электропроводность расплавленных силикатов увеличивается с процентным содержанием MeO быстрее, чем число переносчиков электричества — катионов. Вместе с концентрацией MeO возрастает число разрывов жестких связей Si — O — Si, затрудняющих движение катионов, т. е. повышается подвижность последних. Совокупность таких разрывов дает контур сложного кремнекислородного аниона. Анизотропия проводимости вызвана, по-видимому, тем, что число разрывов на квадратном сантиметре сечения расплава становится вдоль струи больше, чем поперек нее. Это возможно лишь в том случае, когда один из размеров аниона заметно отличается от других, в частности для длинных цепей или тонких пластинок.

Существование анизотропии в интервале составов 57—52% и отсутствие ее при 50% Na_2O согласуется с выводами Бокриса и Ловэ [12] и противоречит заключению Бока [13]. Последний предполагает, что во всем диапазоне концентраций от 66,6 до 50% CaO в жидкости присутствуют только сравнительно простые анионы SiO_4^{4-} и $Si_3O_9^{6-}$.

Напротив, первые, основываясь на заметном росте энергии активации вязкого течения до 52% CaO и небольшом падении ее при 50% CaO, допускают наличие в расплаве цепочечных анионов типа $Si_nO_{3n+1}^{(2n+2)-}$ при содержании CaO от 57 до 52%. Дальнейшее уменьшение концентрации CaO приводит к слишком длинным, неустойчивым цепям, которые загибаются и рвутся, а вблизи 50% CaO превращаются в кольцевые анионы.

В последующем, более широком интервале составов (от 50 до 22% Na_2O) анизотропию наблюдали в трех случаях: при 46,5, 40 и 29% Na_2O. Однако отсюда однозначно не следует, что во всех остальных расплавах отсутствуют цепочные или пластинчатые анионы. Дело в том, что для каждого состава, в зависимости от вязкости силиката, должна существовать наиболее благоприятная скорость истечения [14], при которой происходит ориентация в потоке максимально возможного количества цепей и пластин.

Возможно, что для ряда вязких расплавов она не была достигнута. В пользу этого говорит, в частности, систематическое усиление наблюдаемого эффекта анизотропии с ростом содержания Na_2O (см. таблицу), т. е. с уменьшением вязкости. По-видимому, для силикатов с большим содержанием SiO_2 необходимы меньшие скорости истечения. В связи с этим не исключена возможность, что обнаружению анизотропии при 46,5% Na_2O способствовала благоприятная скорость потока, а при 29% Na_2O — весьма подходящая конструкция анионов.

В самом деле, согласно кристаллохимическим данным при 33% Na_2O (т. е. вблизи 29% Na_2O) в жидкости можно ожидать существования обломков плоскостей или пластинчатых анионов. Ориентация последних в потоке должна сильно изменить соотношение продольного и поперечного сопротивлений. Кроме того, рост аниона $Si_3O_9^{6-}$ происходит, по-видимому, так, что размеры его увеличиваются попеременно. Поэтому с уменьшением

содержания Na_2O образуются то удлиненные, то более или менее сферически симметричные анионы *.

Такой ход усложнения их структуры может повлечь за собой периодическое появление и исчезновение анизотропии электропроводности при изменении состава силиката, как это имеет место в интервале концентраций от 50 до 22% Na_2O.

Выводы

1. Экспериментально показано существование анизотропии электропроводности в струе расплавленного силиката натрия различного состава. При этом во всех случаях электропроводность возрастала вдоль струи и уменьшалась поперек нее.

2. Обнаруженный эффект объяснен ориентацией цепочечных и пластинчатых кремнекислородных анионов вдоль ламинарного и изотермического потока жидкости. Такая ориентация затрудняет движение катионов поперек струи и облегчает таковое вдоль нее.

3. Наличие анизотропии проводимости можно рассматривать поэтому как непосредственное экспериментальное подтверждение существования в расплавленных силикатах таких комплексных анионов, один из размеров которых заметно отличается от других (линейчатые, плоские).

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт металлургии
Свердловск

Поступила
25.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. K. F. Bonhoeffer, Angew. Chemie, **67**, 1, 1955.
2. J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson, J. L. White, Trans. Faraday Soc., **52**, 299, 1956.
3. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener and A. Davies, Trans. Faraday Soc., **48**, 536, 1952
4. M. Simnad, G. Derge and J. George, J. Metals, **6**, 1386, 1954.
5. В. И. Малкин, С. Ф. Хохлов, Л. А. Шварцман, Докл. АН СССР, **106**, 491, 1956.
6. О. А. Есин и А. К. Кирьянов, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., № 12, 28, 1955, № 8, 20, 1956.
7. О. А. Есин, Ж. физ. химии, **30**, 10, 1956.
8. Л. Прандтль, Гидроаэромеханика, ИИЛ, М., 1949.
9. К. С. Евстропьев, Сборник статей «Физико-химические свойства тройной системы окись натрия — окись свинца — кремнезем», Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 83.
10. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. W. Tomlinson, Trans., Faraday Soc., 48, 75, 1952.
11. T. Bååk, Acta chem. scand., 8, 166, 1954.
12. J. O'M. Bockris, D. C. Lowe, Proc. Roy. Soc., **226**, 423, 1954.
13. T. Bååk, Acta chem. scand., 9, 1540, 1955.
14. B. Jacobson, Rev. Scient. Instrum., **24**, 949, 1953.
15. Н. В. Белов, Природа, № 4, 17, 1952.

ANISOTROPY OF THE ELECTROCONDUCTIVITY IN A SODIUM SILICATE STREAM

B. M. Lepinskykh*, *O. A. Esin* and *V. I. Musikhin *(Sverdlovsk)*

Summary

The existence of anisotropy in the electroconductivity in a stream of molten sodium silicate of varying composition has been demonstrated experimentally. The effect revealed is explained by the orientation of chain and platelet siliconoöxygen anions along the laminary and isothermal stream of liquid.

---

* Даже в кристаллах анионы $(Si_2O_5^{2-})_n$ не всегда образуют плоские листы. Согласно Н. В. Белову [15] в минерале миларите содержатся «двухэтажные» шестичленные анионы $(Si_2O_5^{2-})_6$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII · 1958 № 8

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СТАТИКУ И КИНЕТИКУ АДСОРБЦИИ ЙОДА УГЛЕМ ИЗ РАСТВОРОВ

А. Н. Харин и В. И. Верещагина

В работах [1,2] было доказано, что при увеличении концентрации йодида калия в водных растворах йода эффективные кинетические коэффициенты адсорбции йода β из потока растворов на углях возрастают. Этот рост β оказался обусловленным увеличением коэффициента внутренней диффузии D, вместе с которым несколько увеличивается и кинетический коэффициент внутреннего переноса

$$\beta'' = \frac{\pi^2 D\Gamma}{R^2}, \quad (1)$$

несмотря на уменьшение коэффициента адсорбции йода $\Gamma = a_0/c_0$, происходящее с ростом концентрации йодистого калия.

У нас возникло предположение, что в ускорении внутреннего переноса молекул йода в зернах углей в присутствии йодида играет роль образование комплексного иона $[J \cdot J_2]^{-1}$. С образованием полийодидных анионов связано сильное увеличение растворимости йода в воде при добавлении йодидов. Для проверки возникшего предположения, мы провели исследование статики и кинетики адсорбции йода из воды и из водных растворов йода, содержащих KJ, а также из этилового спирта и из спиртовых растворов йода с добавками KJ. Кроме того, зная, что бромиды и даже хлориды также увеличивают растворимость йода в воде, мы решили исследовать и их влияние на адсорбцию йода на угле, исходя из следующих соображений. Если влияние бромидов и хлоридов на растворимость йода в воде обусловлено тоже образованием комплексов $[Br \cdot J_2]^{1-}$ и мало устойчивого* $[Cl \cdot J_2]^{1-}$, то надо ожидать, что в какой-то мере это комплексообразование влияет и на кинетику адсорбции йода, если только наше предположение о роли комплексообразования справедливо. Для полноты картины также было исследовано влияние индифферентного к йоду электролита (сульфата натрия), который не увеличивает, а уменьшает растворимость йода в воде.

Мы полагаем, что исследование роли комплексообразования в кинетике и динамике адсорбции растворенных веществ представляет большой интерес для развития хроматографических методов анализа и разделения веществ, а также для усовершенствования динамических адсорбционных методов рекуперации различных веществ.

Экспериментальная часть

Работу вели с березовым активированным углем, отмытым соляной кислотой; затем водой и прокаленном при 800—850° с угаром до 30%. Уголь рассеивался на ситах с диаметром отверстий 2 и 3 *мм*. Другую фракцию с зернами 0,5—1 *мм* готовили из первой фракции. Уголь выдерживали на воздухе и затем хранили в закрытой банке. Характеристика угля: насыпной удельный вес $\Delta = 0{,}21$ *г/см*^{3}, кажущийся удельный вес $\delta = 0{,}34$ *г/см*^{3}; истинный уд. вес $\rho = 1{,}72$ *г/см*^{3}; пористость 80,3%; влажность 4,9%; зольность 0,3%.

Кислоты этиловым спиртом из угля не извлекали, зато при действии 5%-ным раствором KCl из 1 *г* угля вытеснялось 0,022 *мг-экв.* OH^{1-}-ионов. Это значит, что в нашем

* Известно, что существуют полибромиды с комплексом $[Br \cdot Br_2]^{1-}$ и даже полихлориды $[Cl \cdot Cl_2]^{1-}$, малоустойчивые [3]. Существуют также комплексы с разными галогенами [4], например $[J \cdot Br_2]^{1-}$, $[Br \cdot J_2]^{1-}$, $(J \cdot Br \cdot Cl)^{1-}$ и другие [5].

угле преобладал основной поверхностный окисел типа В (по Шилову [6]), отщепляющий в процессе обменной адсорбции анионов ион OH^{-1}. При настаивании 1 *г* угля с 30 *см*^{3} 0,01*N* водного раствора KJ адсорбировалось 0,06 *мг-экв/г* иона J^-, а из того же раствора KJ, с 12 *мг-экв/л* J_2, J^- адсорбировался опять почти в таком же количестве, тогда как J_2 адсорбировался практически полностью (0,36 *мг-экв/г*).

Концентрации иона йода в растворах в этих опытах определяли титрованием раствором $AgNO_3$ до достижения изоэлектрического состояния и коагуляции коллоидного AgJ, как описано в [7].

Из этих опытов следует, что при одновременной адсорбции J_2 и ионов J^- адсорбция последних остается одинаковой и во всяком случае не увеличивается, что могло бы иметь место, если бы молекулы йода адсорбировались хотя бы отчасти в виде комплексов $(J \cdot J_2)^{1-}$. С другой стороны, следует, что ион йода адсорбируется как в процессе обменного поглощения с вытеснением ионов OH^- из угля, так и отчасти в процессе «молекулярной» адсорбции йодистого калия в целом, но и то и другое поглощение совершенно ничтожно по сравнению с молекулярной адсорбцией йода.

Статику адсорбции J_2 изучали при 17—23° с семисуточным настаиванием навесок угля в склянках с притертыми пробками при периодическом встряхивании. Равновесную концентрацию йода определяли титрованием проб раствором тиосульфата, а адсорбцию J_2— методом настаивания (10—15 мин.) растертого угля, содержащего адсорбированный йод, с 20 *см*^{3} 0,1—0,025 *N* раствора тиосульфата с последующим фильтрованием и титрованием фильтрата 0,03—0,01 *N* раствором J_2. Специальным опытом устанавливали отсутствие связывания тиосульфата углем. В случаях адсорбции йода из дистиллированной воды и из растворов NaCl и Na_2SO_4 приходилось вести определение равновесного насыщения из больших объемов (~2 *л*) с небольшими навесками угля (0,1 *г*), что приводило к большим погрешностям значений адсорбции, вычисленной по разности исходной и равновесной концентраций (до 15%), которые еще увеличивались из-за большой летучести йода из этих сред, несмотря на различные предосторожности. Погрешности же в определениях адсорбции йода, сделанных методом настаивания угля, содержащего йод, с раствором тиосульфата обычно не превышали 3—4%. Вследствие этого все определения статики адсорбции, сделанные этим последним методом, мы и приняли для дальнейших расчетов. Определения адсорбции J_2 из растворов его в дистиллированной воде мы проверили методом принятым для определения полного количества сорбированного йода в углях*. Этот последний метод давал лишь немного более высокие значения сорбции (на 3—5%) йода по сравнению с определениями молекулярного йода J_2, сделанными методом настаивания угля, содержащего йод, с раствором тиосульфата. Такого же порядка в среднем были превышения адсорбции J_2 из водных растворов KJ, рассчитанные по разности исходных и равновесных концентраций, над определениями, сделанными методом настаивания угля, содержащего йод, с раствором тиосульфата. Все определения адсорбции йода в кинетических опытах сделаны этим последним методом.

Для приготовления растворов применялась дистиллированная вода, обезвоженный и перегнанный этиловый спирт, очищенный двукратной возгонкой йод «химически чистые» соли (KJ, KBr, NaCl, Na_2SO_4).

Результаты исследования статики адсорбции (средние из двух-трех приведены в табл. 1, где также имеются вычисленные значения адсорбции по уравнениям Лэнгмюра, константы которых (z, y_1) найдены методом наименьших квадратов. Для сравнения друг с другом все изотермы изображены на рис. 1.

В табл. 2 сопоставлены растворимости йода в различных растворах электролитов, равновесные насыщения угля йодом a_0 при концентрациях $c_0 = y = 1$ *мг-экв/л* (при которых проводили кинетические опыты), вычисленные по соответствующим уравнениям Лэнгмюра, и коэффициенты адсорбции (Г) при той же концентрации.

Из этих данных видно, что с уменьшением растворимости йода в данной среде увеличивается адсорбция и значение Г (и только в водном растворе Na_2SO_4 немного нарушается этот порядок: и растворимость и адсорбция йода немного меньше, чем из воды). Растворимость йода в воде и в спирте сильно увеличивается под влиянием KJ. Даже ничтожные добавки KJ (0,0015 *N*) заметно увеличивают растворимость йода в воде. Дальше по убывающей способности к комплексообразованию сказывается влияние бромида и затем хлорида на растворимость и адсорбцию йода на угле.

* Уголь, содержащий йод, кипятили со щелочным раствором перманганата калия, затем фильтрат в делительной воронке подкисляли и восстанавливали раствором сульфита до йодида в присутствии хлороформа. Затем йодид окисляли нитритом натрия и йод полностью извлекали хлороформом. Хлороформенную вытяжку в присутствии водного раствора $NaHCO_3$ титровали раствором $Na_2S_2O_3$.

Таблица 1

Изотермы адсорбции J_2 из различных растворов при 17—23°

I* Водный 0,5 N раствор KJ	y,** $мг$-$экв/л$	0,25	0,65	1,06	1,52	4,40	6,27
	a, $мг$-$экв/г$	2,18	2,80	2,99	3,18	3,72	4,05
	$a = \frac{4,16y}{0,35+y}$	1,74	2,71	3,13	3,38	3,85	3,95
II Водный 0,5 N раствор KBr	y, $мг$-$экв/л$	0,09	0,62	2,20	4.07	6,25	
	a, $мг$-$экв/г$	2,38	4,30	5,48	6,28	6,50	
	$a = \frac{6,73y}{0,30+y}$	1,54	4,51	5,91	6,26	6,42	
III Водный 0,5 N раствор NaCl	y, $мг$-$экв/л$	0,28	0,70	1,11	1,71	2,28	
	a, $мг$-$экв/г$	3,70	5,52	6,15	6,49	6,76	
	$a = \frac{7,48y}{0,25+y}$	3,93	5,52	6,11	6,54	6,74	
IV Водный 0,5 N раствор Na_2SO_4	y, $мг$-$экв/л$	0,33	0,74	1,17	1,31	1,41	
	a, $мг$-$экв/г$	4,05	5,88	6,32	6,50	6,50	
	$a = \frac{8,06y}{0,32+y}$	4,09	5,62	6,32	6,48	6,57	
V Вода (без электролитов)	y, $мг$-$экв/л$	0,25	0,34	0,66	0,88	1,50	1,83
	a, $мг$-$экв/г$	3,76	4,30	6,03	6,44	7,00	7,20
	$a = \frac{8,74y}{0,33+y}$	3,78	4,43	5,83	6,37	7,18	7,42
VI Водный 0,0015N раствор KJ	y, $мг$-$экв/л$	0,32	0,67	0,99	1,65	3,11	
	a, $мг$-$экв/г$	4,46	5,53	6,26	6,66	6,88	
	$a = \frac{7,31y}{0,19+y}$	4,57	5,68	6,12	6,50	6,89	
VII Этиловый спирт	y, $мг$-$экв/л$	0,13	0,62	1,31	2,00		
	a, $мг$-$экв/г$	0,34	0,66	0,73	0,78		
	$a = \frac{0,99y}{0,39+y}$	0,25	0,61	0,76	0,83		
VIII Спиртовый 0,009*** N раствор KJ	y, $мг$-$экв/л$	0,75	1,37	2,25	3,02		
	a, $мг$-$экв/г$	0,049	0,080	0,103	0,110		
	$a = \frac{0,19y}{2,0+y}$	0,05	0,08	0,10	0,11		

* На всех рисунках сохраняются те же римские цифры для кривых адсорбции йода из указанных растворителей.

** y — равновесная концентрация; a — адсорбция.

*** Это близкий к насыщенному при 20° раствор KJ в чистом этиловом спирте.

Таблица 2

	Растворитель йода	$a_0 = \frac{мг\text{-}экв}{г}$	$\Gamma = \frac{a_0}{c_0}$	Достигнутая нами растворимость J_2 $ммоль/л$ при 20—25°	Растворимость йода при 25° по литературным данным [8]
I	0,5N KJ в воде	3,09	649	—	295
II	0,5N KBr » »	5,16	1084	8,2	8,6
III	0,5N NaCl » »	5,96	1259	2,0	2,26
IV	0,5N Na_2SO_4 в воде	6,11	1283	0,79	0,82
V	Вода	6,58	1382	1,26	1,33
VI	0,0015N KJ в воде	6,14	1289	1,98	—
VII	Этиловый спирт	0,71	149	—	882 (при 17°)
VIII	0,09N KJ в спирте	0,08 (c_0= 1,37)	12,2	—	~1100 (при 17°)

Кинетические опыты по адсорбции йода из потока раствора вели в слое угля в 1—2 зерна с навесками 0,1—0,2 $г$, засыпанными сверху и снизу кусочками битого стекла того же размера. Навески угля всегда предварительно кипятили в воде (спирте) или в соответствующем растворе электролита. Постоянный напор создавали при помощи склянки Мариотта, скорость тока устанавливали по реометру и регулировали краном. В каждом опыте ток жидкости прекращали через определенный промежуток времени

и определяли адсорбцию йода на угле. Каждую точку кинетической кривой устанавливали из двух-трех параллельных опытов. В табл. 3 приведены результаты опытов на фракции угля с $d = 0{,}25$ *см* при скоростях потока $d = 4$ и 8 *см/мин*, рассчитанных на полное сечение трубки, которое в наших опытах было порядка 2—3 *см²*.

Результаты опытов с фракцией угля $d = 0{,}075$ *см* при $\alpha = 4$ *см/мин*. приведены на рис. 2 и 3. Концентрация йода в подаваемых растворах была равна 1 *мг-экв/л* и только в 0,09 N спиртовом растворе KJ она равнялась 1,37 *мг-экв/л*.

Если выразить адсорбцию в кинетических опытах в долях к статическому насыщению при подаваемой концентрации, то получаются весьма отчетливые результаты влияния электролитов, представленные на рис. 4 и 5, а также на рис. 2.

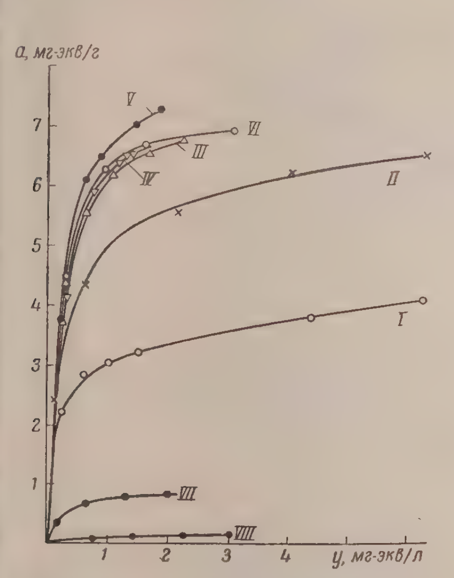


Рис. 1. Изотермы статической адсорбции йода из различных растворов при 17—23° (об обозначениях кривых см. первое примечание к табл. 1)

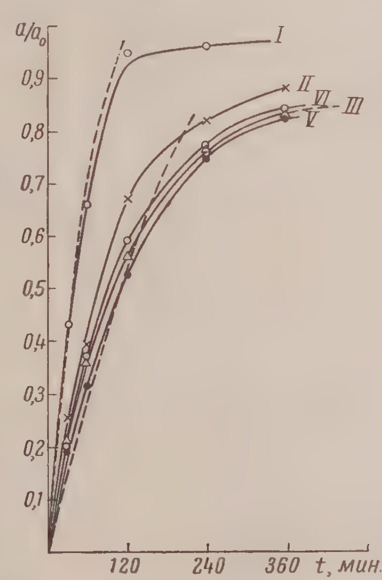


Рис. 2. Кинетика адсорбции йода (в долях статического насыщения) из потока растворов при $\alpha = 4$ *см/мин* на угле с диаметром зерен $d = 0{,}075$ *см*

Для каждой точки кинетической кривой мы вычисляли эффективные кинетические коэффициенты β на основе уравнения

$$\frac{da}{dt} = \beta (c_0 - y), \qquad (2)$$

лежащего в предпосылках теории А. А. Жуховицкого, А. Н. Тихонова и Я. Л. Забежинского [9] и принятого О. М. Тодесом и Я. М. Биксоном [10]. Концентрация между зернами c_0 принималась в наших кинетических опытах равной концентрации подаваемого раствора, концентрация у поверхности зерен y считалась равновесной с насыщением в данный момент времени t. После подстановки в (2) вместо y его значения из уравнения изотермы: $a = zy/y_1 + y$ и интегрирования уравнения (2) получается уравнение

$$\beta t = \frac{a}{(c_0 + y_1)} + \frac{y_1 z}{(c_0 + y_1)^2} \ln \frac{c_0 z}{c_0 z - a(c_0 + y_1)}. \qquad (3)$$

Из уравнения (3) делали вычисления эффективных значений β. При этом все величины правой части уравнения (3) выражались в *мг/экв/см³*. В табл. 3 приведены только усредненные значения β, найденные по точкам

половинного насыщения из рис. 2, 4 и 5. На этих рисунках для иллюстрации схождения теории и опыта пунктиром приведены некоторые теоретические кривые. Особенно хорошее совпадение теоретической и опытной кривой получилось с зернами малого диаметра при адсорбции из 0,5N водного раствора KJ (*1* на рис. 2).

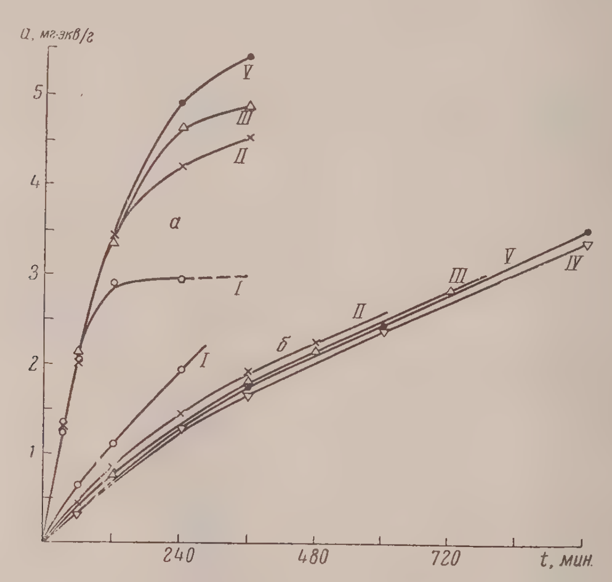


Рис. 3. Кирвые кинетики абсолютного насыщения при скорости потока $\alpha = 4$ *см/мин*: *а* — $d = 0{,}075$ *см*: *б* — $d = 0{,}25$ *см*

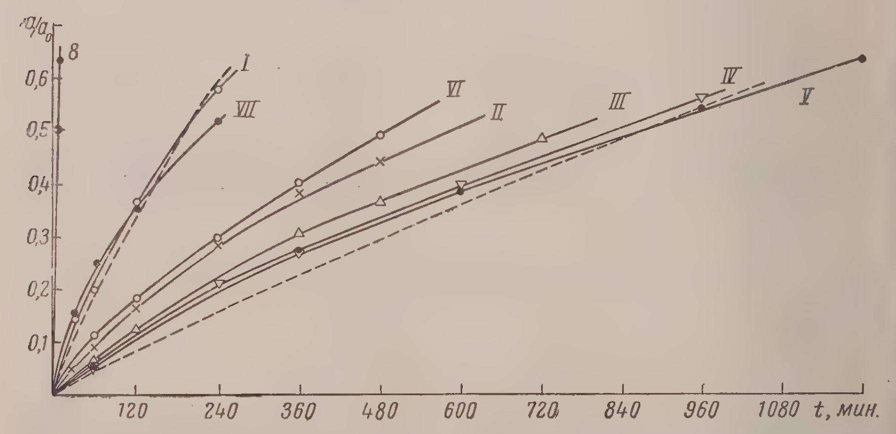


Рис. 4. Кривые кинетики относительного насыщения угля с зернами диаметра $d = 0{,}25$ *см* при скорости $\alpha = 4$ *см/мин*

По О. М. Тодесу [10] эффективный кинетический коэффициент β связан с кинетическими коэффициентами внешнего переноса β' и внутреннего переноса β'' уравнением

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{\beta''}. \qquad (4)$$

Для выяснения деталей влияния электролитов на кинетику адсорбции йода мы ставили опыты с быстрым перемещением навесок угля (0,1—0,2 *г*)

Таблица 3

Результаты кинетических опытов по адсорбции йода из потока при 17—23° на зернах с диаметром $d = 0,25$ *см* (*a*, *мг-экв/г*)

Время, мин.	Скорость α, *см/мин*							
	4	8	4	8	4	8	4	8
	Растворитель йода							
	I		VI		VII		VIII	
30	0,42	0,60	0,44	0,58	0,11	0,14	0,04 (за 5 мин.)	
60	0,62	0,84	0,69	—	0,18	0,19	0,05 (за 10 мин.)	
120	1,12	1,32	1,09	1,48	0,25	0,29	0,08 (за 30 мин.)	
240	1,92	2,18	1,76	2,31	0,37	0,39	—	
360	—	—	2,46	3,08	—	—	—	
480	—	—	3,02	—	—	—	—	
ффективный β (1/мин.)	1,95	2,34	1,37	1,91	0,37	0,42	1,46	
при $t_{1/2}$ мин.	190	143	500	360	222	198	~5	

Время, мин.	Растворитель йода							
	II		III		IV		V	
60	0,45	0,56	0,39	0,50	0,32	0,48	0,33	0,42
120	0,83	1,11	0,74	1,08	—	0,95	—	0,96
240	1,44	1,68	—	1,70	1,25	—	—	1,64
360	1,93	2,29	1,80	—	1,58	2,00	1,75	—
480	2,23	—	2,11	2,59	—	2,49	—	2,47
600	2,58	—	—	2,99	2,35	2,91	2,48	2,93
720	—	—	2,89	—	—	3,40	—	—
840	—	—	—	—	—	—	—	3,97
960	—	—	—	—	3,45	—	3,56	—
ффективный β(1/мин.)	0,99	1,37	0,87	1,13	0,83	1,09	0,86	1,11
при $t_{1/2}$ мин.	600	430	780	600	840	625	880	680

Таблица 4

Кинетика адсорбции йода при «внутридиффузионном» режиме (*a*, *мг-экв/г*)

астворитель йода	Время, минуты						Время полов. насыщ.	$D_2 \cdot 10^6$, *см²/сек*
	30	60	120	180	240	300		
I	1,21	1,96	2,49	2,76	—	—	42	0,44
II	0,99	1,50	2,08	2,68	—	—	170	0,11
III	0,90	1,48	2,35	2,89	—	—	195	0,092
IV	0,93	1,54	2,08	—	2,83	3,03	300	0,061
V	0,79	1,25	2,02	—	3,02	—	300	0,060
VI	0,96	1,51	2,57	3,01	—	—	190	0,10
VII	0,20	0,28	0,38	0,43	—	—	108	0,17
VIII	0,05 за 5 мин.	0,06 за 10 мин.	0,08 за 30 мин.	—	—	—	~2,5	~7,3

: диаметром зерен 0,25 *см* в больших объемах растворов, подобно опытам, описанным в работах [1 и 11], в которых концентрация йода все время практически оставалась постоянной. При таких условиях режим адсорб-

ции близок к внутридиффузионному, так что из полученных результато этих опытов мы могли вычислять эффективный коэффициент внутренне диффузии D по приближенному уравнению внутридиффузионной кин тики:

$$a = a_0\left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}\right)\right] \qquad (5$$

и затем кинетический коэффициент внутреннего переноса по уравнени (1). В табл. 4 приведены результаты таких опытов (средние из двух).

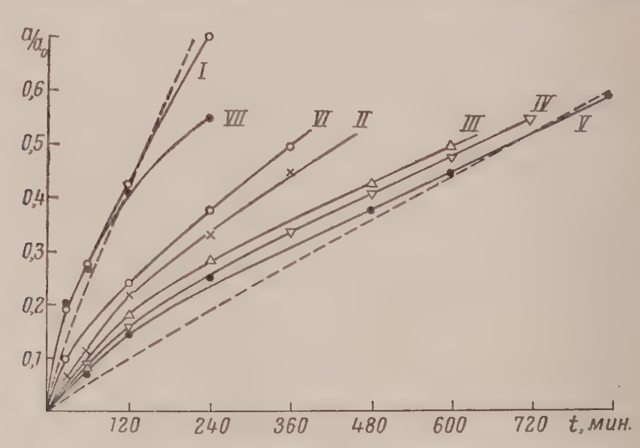


Рис. 5. Кривые кинетики относительного насыщения угля с зернами диаметра $d = 0{,}25$ *см* при скорости $\alpha = 8$ *см/мин*

Относительные значения адсорбции (a/a_0 в зависимости от времени приведены на рис. 6. В табл. 5 дается сводка вычисленных значений внут ридиффузионных кинетических коэффициентов β' [(по уравнению (1)] внешнедиффузионных β [по уравнению (4)] и эффективных усредненны значений β (опытных), найденных по кривым кинетики адсорбции из по тока.

Таблица 5

Сводка значений кинетических коэффициентов (мин.$^{-1}$)

Растворитель йода	Диаметр зерен угля, *см*							
	0,25	0,075	0,25		0,075	0,25		0,075
	Скорость потока, *см/мин*							
	Очень велика		4	8	4	4	8	4
	Кинетические коэффициенты							
	$\beta'' = \frac{\pi^2 D\Gamma}{R^2}$		β по уравнению (3)			$\beta' = \beta''\beta/(\beta'' - \beta)$		
I	10,7	120	1,95	2,48	8,9	2,38	3,23	9,6
II	4,50	50,4	0,99	1,37	7,7	1,27	1,96	9,1
III	4,46	48,9	0,87	1,13	7,1	1,08	1,52	8,4
IV	2,96	33,0	0,83	1,09	—	1,15	1,72	—
V	3,14	35,0	0,86	1,11	6,9	1,18	1,72	8,6
VI	4.86	54,0	1,37	1,91	7,6	1,90	3,14	8,9
VII	0,95	—	0,37	0,42	—	0,61	0,75	—
VIII	3,35	—	1,46	—	—	2,60	—	—

Обсуждение результатов

При адсорбции йода из воды (V) и из 0,5 N растворов сульфата (IV), [х]лорида (III), бромида (II) и йодида (I) ясно видна сопряженность поло[ж]ения изотерм (рис. 1) и кривых скорости относительного насыщения зе[р]ен угля ($d = 0{,}25$ *см*) как при адсорбции из потока (рис. 4 и 5), так и [п]ри «внутридиффузионном» режиме (рис. 6): чем сильнее электролит [в]лияет на снижение изотермы адсорбции, по сравнению с наиболее высоко [р]асположенной изотермой адсорбции йода [и]з чистой воды, тем выше идут кривые ки[н]етики. Порядок этого влияния электролитов [я]вно связан со степенью их комплексообра[з]ующей способности в отношении молекул [й]ода. На первом месте стоит йодид, затем бро[м]ид, хлорид и, наконец, сульфат, влияние [к]оторого крайне незначительно, и кинетика [а]дсорбции йода из этого раствора почти не [о]тличается от наиболее медленной кинетики [а]дсорбции из чистой воды.



Рис. 6. Кривые кинетики относительного насыщения угля с зернами диаметра $d = 0{,}25$ *см* при «внутридиффузионном» режиме

Если по оси ординат откладывать абсо[л]ютное значение адсорбции йода на угле [(]$d = 0{,}25$ *см*), то и в этом случае кинетиче[с]кие кривые адсорбции из потока водных рас[т]воров галогенидов и из воды расположатся в [т]ой же последовательности, несмотря на то, [ч]то коэффициенты адсорбции Г йода из этих [р]астворов изменяются в обратном порядке. [Н]а рис. 3 приведены такие кривые при ско[р]ости потока 4 *см/мин* для обеих фракций [у]гля. Как видно из этого рисунка, в нача[л]е насыщения зерен малого диаметра (0,075 *см*) [с]корость адсорбции остается из всех раство[р]ов почти одинаковой, а затем кривые расхо[д]ятся в соответствии со статическим насыще[н]ием, т. е. в порядке, обратном тому, кото[р]ый наблюдается в начальный период насы[щ]ения зерен крупного диаметра (0,25 *см*) из взятых растворов (см. ниж[н]юю правую часть рис. 3).

То, что скорость адсорбции из потока всех растворов йода на зернах [м]алого диаметра вначале оказалась почти одинаковой, является следст[в]ием того, что во всех этих случаях господствует почти внешнедиффузион[н]ый режим. Как известно, внешний перенос при прочих равных условиях [з]ависит от кинематической вязкости и коэффициентов диффузии вещест[в]а в этих растворах. Кинематическая вязкость наших растворов мало [о]тличается друг от друга. (При 20° наименьшей вязкостью обладает 0,5N [р]аствор йодида калия — 0,0090 *см²/сек*, наибольшей — 0,5 N раствор [х]лорида натрия — 0,0102 *см²/сек*, а раствор 0,5N сульфата натрия — [0],0104 *см²/сек*.) Коэффициенты диффузии йода в воде и в этих растворах, [в]ероятно, лежат в интервале значений $1 \cdot 10^{-5} - 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* [8]*. [П]оэтому эффективные кинетические коэффициенты адсорбции йода на [з]ернах малого диаметра из всех растворов близки друг к другу и мало от[л]ичаются от коэффициентов внешнедиффузионной передачи β' (так как [β''] очень велики в этих случаях). (См. табл. 5.) При таких условиях из уравнения (2) следует, что при малых равновесных концентрациях ($y \to 0$)

* Точных значений коэффициентов диффузии йода в этих растворах и в воде при концентрации йода, равной 1 *мг-экв/л* при 20°, нам не удалось найти в справочной литературе.

скорость адсорбции йода из всех растворов должна быть почти одинаков в силу близости значений β ($da/dt \approx \beta c_0 \approx \text{const}$), что действительно и на блюдается в наших опытах с мелкозернистой фракцией угля. Так как рол внутренней передачи при адсорбции йода из потока зернами малого диа метра незначительна, а именно через нее, по нашему мнению, электролит влияют на кинетику поглощения йода, то этим и обусловлено их мало влияние в этом случае, о чем можно судить по сравнительно малому рас хождению линий на рис. 2. При адсорбции йода из потока зернами с диа метром 0,25 *см* влияние различных электролитов выражено сильнее (рис. и 5). Это влияние обусловлено, главным образом, различным ускорение внутреннего переноса в присутствии разных электролитов, который этом случае хотя и не играет доминирующей роли, но все же его рол больше, чем при работе с зернами малого диаметра. Если обратитьс к рис. 6, то он прямо свидетельствует о различной скорости относительно го насыщения зерен угля йодом при внутридиффузионном режиме. Значе ния коэффициентов внутренней диффузиии йода D при адсорбции из вод и из 0,5 N раствора Na_2SO_4 оказались в $\sim$7, $\sim$2 и $\sim$1,5 раза меньшими чем при адсорбции йода из 0,5 N растворов йодида, бромида и хлорид соответственно (см. табл. 4). В том же направлении отличными оказалис и кинетические коэффициенты внутреннего переноса β'' (см. табл. 5) только это отличие менее сильно выражено из-за антибатного изменени коэффициента адсорбции Г.

Йодид калия особенно сильно влияет на ускорение внутреннего пере носа йода, так что даже малые добавки его к воде (0,0015 N) вызываю существенные изменения в кинетике адсорбции йода (кривые V и VI н рис. 6,2 и 3, а также значения D в табл. 4 и β'' в табл. 5).

Различные ускорения внутреннего переноса, вызываемые электроли тами, приводят к различным значениям эффективных кинетических коэф фициентов адсорбции йода из потока. При одинаковых условиях адсорб ции эффективные кинетические коэффициенты β из 0,5 N раствора йодид почти в 2,5 раза больше, чем из воды. Бромид влияет на увеличение эф фективного кинетического коэффициента значительно слабее, чем йоди (табл. 5).

Все сказанное не оставляет сомнений в том, что влияние электролито на статику и кинетику адсорбции йода теснейшим образом связано со сте пенью комплексообразующих свойств солей по отношению к молекула йода, и, с другой стороны, что общее ускорение адсорбции йода обуслов лено ускорением внутреннего переноса йода йодидом, а затем бромидом хлоридом.

Индифферентный к йоду электролит (сульфат натрия) никаких сущест венных влияний не оказывает.

Интересно, что ускорение внутреннего переноса галогенидами влече за собой и ускорение внешнего переноса, и это приводит к заметным отли чиям вычисленных значений коэффициентов внешнего переноса β' пр адсорбции йода из растворов йодида (и бромида) по сравнению с β' пр адсорбции йода из чистой воды (табл. 5). Полученные отличия едва л могут быть оправданы различием кинематической вязкости растворо электролитов и коэффициентов диффузии йода в них.

Наше исследование влияния йодида калия на статику и кинетик адсорбции йода из спиртовых растворов показало, что и в другом раство рителе наблюдается большое ускорение внутреннего переноса йода в при сутствии йодида (рис. 6, табл. 4 и 5), а также и относительного насыщени угля при адсорбции из потока (рис. 2). Образование полийодид ных комплексов несомненно идет и в этиловом спирте, чт сильно увеличивает растворимость йода в присутствии йодида (табл. 2 (а также и йодида калия в присутствии J_2 [8]). Йодид калия очень резк уменьшает адсорбцию йода из этилового спирта в статических условия (см. рис. 1 и табл. 1), вследствие чего адсорбционные эффекты и в кинети

еских условиях в этих случаях оказываются очень малыми, а относительные погрешности очень большими (до 40%).

Важно отметить впервые установленный здесь факт, что коэффициент нутренней диффузии D при поглощении йода из чистого этилового спирта казался почти в три раза больше, чем при адсорбции из чистой воды табл. 4). Если бы диффузия в зернах угля шла по всему сечению пор, аполненных жидкостью, то коэффициент внутренней диффузии йода из тилового спирта должен был бы оказаться меньше, чем при адсорбции из воды, так как этиловый спирт имеет значительно большую вязкость, ем вода, и диффузия йода в нем идет медленнее, чем в воде. Так как на пыте получилось обратное отношение значения D в зернах угля, заполненых жидкостями, то, очевидно, внутренний перенос идет, главным образом, по стенкам пор. Так как коэффициент внутренней диффузии по стенкам пор (при постоянной температуре) прямо пропорционален $e \sim^{-E/RT}$, где E — энергия активации, то, следовательно, при диффузии йода в зерна угля из чистой воды она больше, чем при диффузии из этилового спирта. Добавки KJ уменьшают E и увеличивают скорость внутреннего переноса йода, так что эта скорость при адсорбции йода из водных растворов KJ может оказаться большей, чем при адсорбции йода из чистого спирта, что и обнаружилось в работах [1, 2]. Энергия активации E снижается и под влиянием бромида (и хлорида), но в меньшей степени.

Влияние галогенидов на энергию активации, по нашему мнению, может быть обусловлено наличием в двойном электрическом слое у стенок пор угля ионов J^- (а также Br^- и Cl^-), способных образовывать с J_2 комплексы типа $[\Gamma \cdot J_2]^{-1}$. Это приводит к более быстрому перемещению (с меньшей энергией активации) молекул J_2^- от одного иона Γ^- к другому вдоль стенки поры угля в глубь зерна к местам адсорбции. Если в двойном слое нет комплексообразующих ионов, например внешний слой состоит из ионов OH^- или SO_4^-, то энергия активации при диффузии йода в глубь зерен угля оказывается больше, так как коэффициент диффузии в этих случаях мал. Высказанные представления о влиянии электролитов-комплексообразователей на механизм внутреннего переноса йода в зерна угля подкрепляются тем, что, несмотря на связывание молекул йода в комплексы типа $[\Gamma \cdot J_2]^-$, йод все же адсорбируется на угле в виде молекул J_2, а не в виде ионов $(\Gamma \cdot J_2)$, которые могли бы адсорбироваться или по типу обменного поглощения, либо в процессе адсорбции всей комплексной соли в целом. Здесь образование комплексов с молекулами адсорбирующегося вещества выступает как временная нестабильная форма существования этих молекул с электролитом, способствующая только ускоренному переносу J_2 внутрь зерен адсорбента. Мы полагаем, что такой довольно своеобразный случай влияния комплексообразования на кинетику адсорбции растворенного вещества не является исключительным, но, вероятно, довольно редким.

Изложенная нами рабочая схема, объясняющая влияние галогенидов на ускорение внутреннего транспорта йода в зернах угля, конечно, является не единственно возможной и, как всякая рабочая гипотеза, не может претендовать на объяснение всех явлений в такой сложной системе, содержащей: твердый адсорбент, жидкую среду, электролит и адсорбирующееся вещество.

Выводы

1. Изучена статика и кинетика адсорбции J_2 из потока и при быстром перемещении зерен березового активированного угля ($d = 0{,}25$ *см*) в больших объемах водных (и спиртовых) растворов и с добавками йодида, бромида, хлорида и сульфата.

2. Установлена сопряженность влияния электролитов на понижение изотерм статической адсорбции йода с комплексообразующей способностью

электролита в отношении йода, а также с увеличением скорости внутреннего переноса йода и скорости адсорбции из потока при сравнимых условиях.

3. Самое сильное влияние оказывает KJ, затем KBr, NaCl и Na_2SO_4: по убывающей способности анионов к образованию комплексов с молекулами йода. KJ оказывает сильное влияние и при адсорбции йода из этилового спирта.

4. При адсорбции йода из потока на зернах малого диаметра (0,075 *см*) влияние электролитов выражено слабее в связи с меньшей ролью внутреннего переноса, чем в зернах большего диаметра.

5. Высказаны некоторые соображения о роли галогенидов в механизме внутреннего переноса в зернах угля.

Таганрогский радиотехнический институт

Поступила 25.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Харин и Л. Г. Свинцова, Ж. физ. химии, **30**, 1776, 1956.
2. Л. Г. Свинцова, Исследование динамики и кинетики адсорбции йода..., Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1953.
3. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1952.
4. Г. Реми, Неорганическая химия, т. 1, Госхимиздат, 1934.
5. А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, ОНТИ, 1936.
6. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Госхимиздат, 1932.
7. В. Н. Алексеев, Количественный анализ, Госхимиздат, 1954.
8. Справочник физических, химических и технологических величин, Техническая энциклопедия, т. 6, 1931.
9. А. А. Жуховицкий, А. Н. Тихонов и Я. Л. Забежинский, Ж. физ. химии, **19**, 253, 1946; **20**, 1113, 1947; **23**, 192, 1949.
10. О. М. Тодес и Я. М. Биксон, Докл. АН СССР, **75**, 727, 1950.
11. И. Е. Ампилогов и А. Н. Харин, Ж. физ. химии, **25**, 1479, 1951.

THE EFFECT OF ELECTROLYTES ON THE STATICS AND KINETICS OF IODINE ADSORPTION FROM SOLUTIONS BY ACTIVATED CARBON

A. N. Kharin **and** ***V. I. Vereshagina*** *(Taganrog)*

Summary

The statics and kinetics have been investigated of J_2 adsorption both from a stream as well as on energetic shaking of activated birchwood carbon ($d = 0.25$ *cm*) in large volumes of aqueous (or alcoholic) solutions, and with the addition of iodide, bromide, chloride and sulfate.

The effect of the electrolyte in lowering the static adsorption isotherms of iodine has been linked with the capacity of the electrolytes to form iodine complexes, and with the increase in the rate of internal transfer of iodine and in the rate of adsorption of the iodine from a stream under comparable conditions.

The strongest effect is exerted by KJ, followed by KBr, NaCl and Na_2SO_4, in the order of the decreasing capacity for forming iodine complexes. KJ also has a strong effect in the adsorption of iodine from ethyl alcohol.

In the adsorption of iodine from a stream by grains of smaller diameter (0.075 *cm*) the electrolyte effect is weaker, owing to the lesser part played by the internal transport than with larger grains.

Certain suggestions have been made concerning the part played by halides in the mechanism of internal transport in activated carbon grains.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

'. XXXII 1958 № 8

РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА — 1, 2-ДИХЛОРЭТАН — ВОДА

В. В. Удовенко и Л. П. Александрова

Изучение изотермического равновесия жидкость — жидкость и жидость — пар в тройных расслаивающихся системах имеет как научный, ак и практический интерес; такого рода данные могут быть использованы ри азеотропных перегонках.

В этой статье нами приводятся результаты экспериментального опреееления взаимной растворимости в системе муравьиная кислота — 1,2-дилорэтан — вода. Растворимость изучалась политермическим методом . Ф. Алексеева, в интервале температур от 20 до 70°. Точность измерения о разрезам с малой растворимостью составляет 0,5°, а по разрезам с больюй растворимостью 0,1—0,2°.

Взаимная растворимость воды и дихлорэтана нами не определялась, ак как необходимые данные были взяты из литературы [1].

Использованные для работы вещества подвергались тщательной чистке. Чистота их проверялась по показателю преломления. Чистая уравьиная кислота готовилась из 85%-ного раствора кипячением со талевым ангидридом, с последующей перегонкой и кристаллизацией 2]; она имела т. пл. 8,4°. Такая кислота использовалась для приготовлеия растворов по стороне треугольника $HCOOH$ — $C_2H_4Cl_2$. Для составения разрезов, содержащих воду, бралась предварительно перегнанная а колонке 85%-ная муравьиная кислота. Дихлорэтан после очистки и ногократной перегонки на колонке в 14 теоретических тарелок кипел ри температуре 82,5°.

При изучении растворимости в тройной системе были сняты восемь олитерм с различным постоянным отношением муравьиной кислоты и ихлорэтана. Полученные данные приведены в табл. 1. Состав смесей ан в весовых процентах. В начале каждой политермы указано постоянное оотношение двух других компонентов.

В системе имеется большая область расслаивания, причем последняя меньшается при повышении температуры.

Для определения нод в тройной системе были найдены составы равноесных слоев при 30, 45 и 60° С. Они определялись титрованием кислоты обоих слоях. Составы сопряженных растворов, выраженные в весовых роцентах, представлены в табл. 2—4.

Положение нод проверялось графическим методом [3], нанося на граик величину $\lg \frac{X_к^н}{X_д^н}$ против величины $\lg \frac{X_к^в}{X_в^в}$, где $X_к^н$ и $X_к^в$— вес. % кислоты нижнем и верхнем слое, а $X_д^н$ и $X_д^в$— вес. % дихлорэтана в нижнем и оды в верхнем слое. В случае правильного определения положения од график должен выражаться прямой линией. Проверка наших данных оказала, что ноды определены правильно при всех температурах. Лишь дна точка, соответствующая самой верхней ноде для 30 и 40°С, неколько отклоняется от прямой. Это объясняется тем, что ноды находятся близи критической области. Для 60°С положение верхней ноды опредеить не удалось, так как состав смеси попадал в критическую область.

Таблица 1

Растворимость в системе муравьиная кислота — 1,2-дихлорэтан — вода

Вес. % дихлорэтана	t, °C
Кислота — вода 23,44 : 76,56	
1,546	22,0
1,789	34,0
2,042	43,5
2,074	45,0
2,173	49,5
2,361	55,0
2,569	61,5
2,969	64,5
Кислота — вода 42,03 : 57,97	
2,919	20,5
3,192	27,5
3,583	37,0
3,933	44,0
4,156	49,5
4,263	51,0
4,488	56,0
4,777	60,5
5,117	64,5
Кислота — вода 51,99 : 48,01	
4,109	16,5
4,824	31,0
5,562	42,0
6,398	53,0
7,221	62,0
7,555	65,0
Кислота — вода 84,81 : 15,19	
26,71	21,0
33,38	35,4
34,96	38,5
38,71	44,1
41,59	46,8
45,05	50,2
52,33	55,0
64,47	60,5
80,34	66,8
Кислота — вода 79,38 : 20,62	
17,59	19,7
19,71	28,7
22,12	36,2
24,14	43,0
27,61	52,1
30,19	58,0
34,24	65,5
Кислота — дихлорэтан * 50,72 : 49,28	
3,945	16,5
4,963	25,9
6,462	38,4
8,235	50,7
9,897	60,9
11,34	69,0
Кислота — вода 60,39 : 39,61	
5,947	20,0
7,303	36,0
8,108	44,0
8,531	48,1
8,770	50,0
9,517	46,8
10,51	64,3
Кислота — вода 69,90 : 30,10	
9,855	24,3
11,03	34,3
12,02	41,5
12,35	43,5
13,59	50,8
14,22	54,1
15,24	59,2
17,35	68,3
Кислота — вода 76,61 : 23,39	
13,26	16,8
14,98	27,2
17,34	38 6
19,31	46,9
21,05	53,6
22,62	59,3
25,26	66,0
Кислота — дихлорэтан * 21,87 : 78,13	
1,787	21,4
2,274	32,0
2,575	37,9
3,057	46,1
3,866	58,2
4,906	71,1
Кислота — дихлорэтан * 12,77 : 87,23	
1,201	22,5
1,483	31,5
1,892	42,5
2,339	51,0
2,515	56,0
3,042	65,8

* Приведен вес. % воды.

Таблица 2

Составы сопряженных растворов при 30°

Верхний слой Вес. %		Нижний слой Вес. %		Коэффициент распределения K
HCOOH	H_2O	HCOOH	H_2O	
15,93	82,27	0,177	0,010	90,0
24,33	73,67	0,276	0,050	88,1
26,34	71,66	0,326	0,030	80,8
35,10	61,90	0,517	0,050	67,9
43,50	53,00	0,841	0,090	51,7
50,49	45,51	0,897	0,100	56,3
53,83	40,67	1,479	0,150	36,4
59,56	32,24	2,230	0,220	26,7
65,14	19,06	6,225	0,600	10,4
52,41	12,39	20,92	2,00	2,5

Таблица 3

Составы сопряженных растворов при 45°

Верхний слой Вес. %		Нижний слой Вес. %		Коэффициент распределения, K
HCOOH	H_2O	HCOOH	H_2O	
16,45	81,55	0,229	0,030	71,8
26,56	70,43	0,429	0,060	61,9
27,76	69,04	0,487	0,080	55,9
38,98	57,02	0,828	0,150	47,0
44,17	51,13	1,100	0,170	40,1
49,07	45,43	1,467	0,250	33,4
53,96	38,74	2,038	0,340	26,4
59,79	29,01	3,091	0,510	10,9
61,42	24,58	3,814	0,650	16,1
57,22	13,28	10,74	2,00	3,9
51,52	9,48	19,93	3,00	2,6

Таблица 4

Составы сопряженных растворов при 60°

Верхний слой Вес. %		Нижний слой Вес. %		Коэффициент распределения K
HCOOH	H_2O	HCOOH	H_2O	
14,86	83,34	0,270	0,060	55,0
21,05	76,85	0,415	0,080	50,7
27,63	63,37	0,675	0,080	40,9
38,60	56,90	1,154	0,170	33,4
44,01	49,99	1,493	0,250	29,5
50,24	41,96	2,086	0,340	24,0
52,28	38,82	2,510	0,420	20,8
58,42	27,58	3,942	0,680	14,8
59,21	24,79	5,356	0,910	11,0
59,60	21,60	9,080	2,200	6,5

Положение критической точки взаимной растворимости на кривых расслаивания определялось методом В. Ф. Алексеева, по пересечению линии, соединяющей середины нод с кривой расслаивания. Составы критических точек приведены в табл. 5.

Исходя из составов сопряженных растворов, вычислены коэффициенты распределения, как отношения весового содержания муравьиной кислоты в водном слое к неводному. Результаты приведены в последнем столбце табл. 2—4. Довольно большие численные значения коэффициентов распределения указывают на преимущественный переход муравьиной кислоты в водный слой.

Таблица 5

Составы критических точек смешиваемости

t, °C	Вес. %		
	HCOOH	H_2O	$C_2H_4Cl_2$
30	36,5	4,5	59,0
45	36,4	5,5	58,1
60	36,0	7,0	57,0

Как известно, в зависимости от способа выражения состава сопряженных растворов ноды могут менять свое направление. Это имеет место, например, в системе H_2O — C_2H_5OH — $C_2H_4Cl_2$ [1], где один из компонентов — вода — имеет небольшой молекулярный вес. В нашей системе положение нод при выражении состава в молярных долях меняется незначительно, хотя соотношение молекулярных весов компонентов такое же, как и в системе H_2O — C_2H_5OH — C_2H_4Cl. Это можно объяснить тем, что коэффициент распределения муравьиной кислоты во много раз больше, чем у спирта.

Выводы

1. Политермическим методом В. Ф. Алексеева измерена растворимость в тройной системе муравьиная кислота — 1,2-дихлорэтан — вода в интервале температур от 20 до 70°С.
2. Определены составы сопряженных растворов и найдены составы критических точек взаимной растворимости при 30, 40 и 60°С. Вычислены коэффициенты распределения.

Киевский политехнический институт

Поступила 25.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина, Ж. физ. химии, **26**, 892, 1952.
2. А. А. Прянишников и Э. Ф. Шахова, Ж. общ. химии, **2**, 821, 1932.
3. F. J. Frere, Industr. and Engng Chem., **41**, 2365, 1949.

SOLUBILITY IN THE SYSTEM FORMIC ACID — 1,2-DICHLOROETHANE — WATER

V. V. Udovenko and *L. P. Alexandrov* *(Kiev)*

Summary

Solubility in the ternary system formic acid — 1,2-dichloroethane — water has been measured over the temperature range 20 to 70° with the aid of the Alekseev polythermal method.

The compositions of the conjugate solutions have been determined as well as those for the critical points of mutual solubility at 30, 40 and 60°. The distribution coefficients have been calculated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Ю. И. Шиманский

Изучение температурной зависимости скрытой теплоты испарения жидкостей представляет интерес как для ряда вопросов физики агрегатных состояний, так и для чисто практических задач. До настоящего времени экспереметально изучено сравнительно мало жидкостей в широком интервале температур [1—3]. Предложенные эмпирические формулы для описания температурной зависимости теплоты парообразования, как правило, оправдываются в относительно узком интервале температур [3, 4]. В связи с этим представляет интерес более подробное рассмотрение процесса испарения жидкости.

Рассмотрим испарение жидкости, находящейся в замкнутом сосуде в равновесии со своим паром. Для простоты положим, что отношение массы заключенного в сосуде вещества к величине объема сосуда (средняя плотность) равна плотности вещества в критическом состоянии. Очевидно, что средняя энергия молекулы, находящейся в паре, будет отличаться от средней энергии молекулы в жидкости, т. е. средняя энергия молекулы изменяется скачком в месте расположения мениска. Величина скачка должна характеризовать теплоту испарения. Допустим, что скрытая теплота испарения пропорциональна разности энергий молекулы в обеих фазах

$$l = C\Delta U = C\,(U_п - U_ж), \tag{1}$$

где l — теплота испарения одной молекулы, ΔU — скачок энергии, $U_ж$ и $U_п$ — средние значения энергии молекулы соответственно в жидкости и в паре и C — константа.

Различие в энергиях вызывает неравенство числа частиц в единице объема выше и ниже мениска:

$$n_п = \frac{N_п}{V_п} = \alpha e^{-U_п/kT}; \quad n_ж = \frac{N_ж}{V_ж} = \alpha e^{-U_ж/KT}, \tag{2}$$

где $n_п$ и $n_ж$ — концентрация частиц соответственно пара и жидкости, $N_п$ и $N_ж$ — число частиц в парообразной и жидкой фазах, $V_п$ — $V_ж$ — объемы соответствующих фаз, $U_п$ и $U_ж$ — средние значения энергии молекулы в паре и жидкости, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана и α — коэффициент пропорциональности.

При повышении температуры $U_п$ и $U_ж$ будут изменяться, причем разность их ΔU будет уменьшаться, стремясь к нулю при приближении к критической температуре, т. е. величина ΔU указывает, насколько наша система удалена от критического состояния. С другой стороны, степень удаления рассматриваемой системы от критического состояния может быть охарактеризована разностью концентраций молекул в жидкости и в паре. Однако для этой цели более удобно ввести некоторый безразмерный коэффициент, подобно тому как это делается в теории упорядочения бинарных сплавов [5]:

$$\zeta = \frac{n_ж - n_п}{n_ж - n_п} = \frac{1 - n_п/n_ж}{1 + n_п/n_ж}. \tag{3}$$

По своей величине коэффициент ξ изменяется от нуля (критическая точка) до единицы (низкие температуры).

Для большей общности предположим, что отношение концентраций входит в формулу (3) в некоторой степени q, т. е. в дальнейшем будем характеризовать степень отклонения системы от критического состояния величиной:

$$\zeta = \frac{1 - (n_{\text{п}}/n_{\text{ж}})^q}{1 + (n_{\text{п}}/n_{\text{ж}})^q}. \tag{4}$$

Коэффициент ζ также при приближении к критической точке стремится к нулю, а при понижении температуры — к единице.

Подставляя выражение (2) в формулу (4) и учитывая (1), получим

$$\zeta = \frac{1 - (e^{-U_{\text{п}}/kT}/e^{-U_{\text{ж}}/kT})^q}{1 + (e^{-U_{\text{п}}/kT}/e^{-U_{\text{ж}}/kT})^q} = \frac{1 - e^{-q(U_{\text{п}} - U_{\text{ж}}/kT)}}{1 + e^{-q(U_{\text{п}} - U_{\text{ж}}/kT)}} =$$

$$= \frac{1 - e^{-ql/CkT}}{1 + e^{-ql/CkT}} = \operatorname{th}\frac{ql}{2CkT} = \operatorname{th}\frac{qL}{2CRT}, \tag{5}$$

где L — скрытая теплота испарения *г-моля* вещества, R — универсальная газовая постоянная, остальные обозначения прежние.

Величины ΔU, а следовательно, и L зависят от числа сконденсировавшихся молекул или, точнее, от соотношения концентраций в жидкости и в паре. Аналогично тому, как предполагают в теории упорядочения сплавов, допустим, что

$$L = \zeta L_0, \tag{6}$$

где L_0 — некоторая постоянная, по смыслу равная теплоте испарения при низких температурах ($\zeta \to 1$).

Тогда уравнение (5) может быть записано

$$\zeta = \operatorname{th}\frac{qL_0\zeta}{2CRT} \tag{7}$$

или

$$\frac{L}{L_0} = \operatorname{th}\frac{qL}{2CRT}. \tag{8}$$

Полученные уравнения дают в неявной форме зависимость ζ и L от температуры.

Анализ уравнения (7) показывает, что множитель при ζ может принимать значения, больше или равное единице:

$$\frac{qL_0}{2CRT} \geqslant 1. \tag{9}$$

Это накладывает определенные границы на изменения температуры. Критическое значение температуры определяется условием:

$$\frac{qL_0}{2CRT_C} = 1 \tag{10}$$

или

$$\frac{L_0}{T_C} = \frac{2CR}{q}. \tag{11}$$

Выражение (11) по форме совпадает с известным эмпирическим правилом Трутона, только вместо теплоты испарения в точке кипения в него входит теплота испарения при $T \to 0$. Правда, наперед неизвестно, являются ли величины C и q постоянными для различных жидкостей.

Воспользовавшись выражением (11), можно переписать формулу (8) в следующем виде

$$\frac{L}{L_0} = \operatorname{th} \frac{L}{\frac{L_0}{T_C} T}$$

или (12)

$$\frac{L}{L_0} = \operatorname{th} \frac{L/L_0}{T/T_C}.$$

В такой форме формула не содержит ни одной произвольной постоянной, так как T_C и L_0, по крайней мере, принципиально могут быть определены опытным путем. В действительности, если T_C для многих жидкостей измеряется довольно просто, то L_0 приходится рассчитывать. Выражение (12) позволяет вычислять величину L_0, если известно хотя бы одно значение скрытой теплоты при какой-либо температуре.

Нами была проведена проверка уравнения (12) на 15 различных жидкостях, для которых в справочной литературе приводятся данные по теплоте парообразования в широком интервале температур (как правило, включая и окрестность критической температуры), полученные непосредственными измерениями. Величина L_0 определялась для каждой жидкости не менее чем по трем различным экспериментальным точкам путем графического и числового решения уравнения (12). Расхождения в вычисленных значениях L_0 для каждой данной жидкости не превышали 5%. Значения L_0 для всех испытуемых жидкостей приведены в таблице.

Вещество	T_C	L_0	$\frac{L_0}{T_C}$	C	q
CH_3OH	513	10,0	19,5	2,02	0,41
C_2H_5OH	516	11,1	21,5	2,22	0,41
C_3H_7OH	536	11,5	21,7	2,25	0,41
CH_3OOCH_3	507	8,4	16,6	2,00	0,48
$C_2H_5OOCH_3$	523	8,8	16,8	2,03	0,48
$C_3H_7OOCH_3$	549	9,1	16,6	1,91	0,48
CCl_4	556	8,0	14,4	1,91	0,53
$SnCl_4$	592	9,1	15,4	1,96	0,51
C_6H_6	562	8,4	15,0	1,94	0,48
н-C_5H_{12}	470	7,01	15,0	1,94	0,51
$C_4H_{10}O$	467	7,41	15,9	1,93	0,48
CO_2	304	4,6	15,1	1,93	0,51
N_2O	310	4,5	14,5	—	—
C_2H_4	283	3,5	12,4	—	—
H_2O	647	10,6	16,4	—	—

Используя полученные значения L_0, были рассчитаны температурные зависимости скрытой теплоты испарения для всех пятнадцати жидкостей. Согласие теоретических значений теплоты парообразования и экспериментальных точек видно из приводимых графиков. Практически во всех случаях рассчитанные точки (на графиках обозначены треугольниками) и экспериментальные (обозначены кружками) ложатся на одну кривую (рис. 1—4).

Нами также были вычислены константы Трутона L_0/T_C, исходя из найденных значений L_0. Анализ полученных величин, приведенных в таблице, показывает, что константа L_0/T_C изменяется при переходе от одной жидкости к другой. Однако можно выбрать такие группы жидкостей, для всех членов которой значение L_0/T_C остается практически постоянным Из приведенной таблицы можно четко выбрать три группы: спирты, ацетаты и тетрахлориды. Для каждой группы в отдельности уравнение (12) можно переписать в виде:

$$\frac{L}{AT_C} = \operatorname{th} \frac{L}{AT}, \tag{13}$$

где

$$A = \frac{L_0}{T_C} = \text{const}. \tag{14}$$

Выражение (13), очевидно, описывает семейство кривых температурной зависимости скрытой теплоты. Параметром, определяющим данную кривую из всего семейства, служит критическая температура. Величина A может считаться вторым параметром, выделяющим данное семейство из всего многообразия кривых температурной зависимости теплот парообразования.

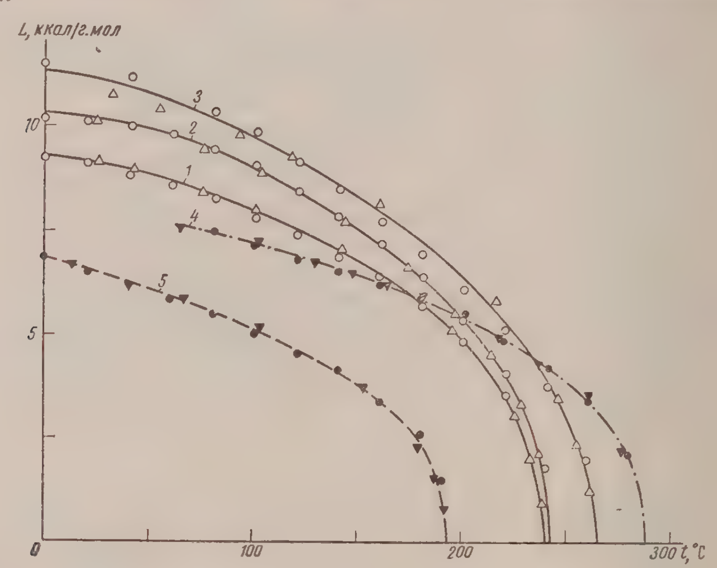


Рис. 1. *1* — метиловый спирт; *2* — этиловый спирт; *3* — пропиловый спирт; *4* — бензол; *5* — этиловый эфир

Рассмотрение графиков показывает, что действительно кривые теплот парообразования спиртов, ацетатов, тетрахлоридов располагаются по группам. Существование закономерного смещения кривых температурной зависимости различных физических свойств в пределах группы жидкостей, обладающих сходным молекулярным строением, в частности спиртов, ранее было показано А. З. Голиком [6]. Полученные выше результаты подтверждают развиваемые А. З. Голиком представления о необходимости при изучении жидкостей группировать их по признаку сходства молекулярного строения [7].

Рассчитанные значения величины $A = L_0/T_C$ позволяют определить для каждой жидкости только отношение двух введенных ранее постоянных c/q. Для того чтобы можно было вычислить эти постоянные, обратимся вновь к уравнениям (2). Помножим каждое из них на массу одной молекулы. Тогда получим

$$\rho_п = n_п m = \alpha m e^{-U_п/kT}; \quad \rho_ж = n_ж m = \alpha m e^{-U_ж/kT}, \tag{15}$$

где $\rho_п$ и $\rho_ж$ — соответственно плотность пара и плотность жидкости, m — масса одной молекулы, остальные обозначения прежние.

Найдем отношение плотностей

$$\frac{\rho_п}{\rho_ж} = \frac{e^{-U_п/kT}}{e^{-U_ж/kT}} = e^{-(U_п - U_ж)/kT} = e^{-\Delta U/kT} = e^{-l/CKT} = e^{-L/CRT}, \tag{16}$$

ткуда

$$L = -CRT \ln \frac{\rho_п}{\rho_ж}. \qquad (17)$$

Выражение (17) фактически совпадает с известной формулой Детерици 8] и дает связь между скрытой теплотой перехода вещества из жидкой

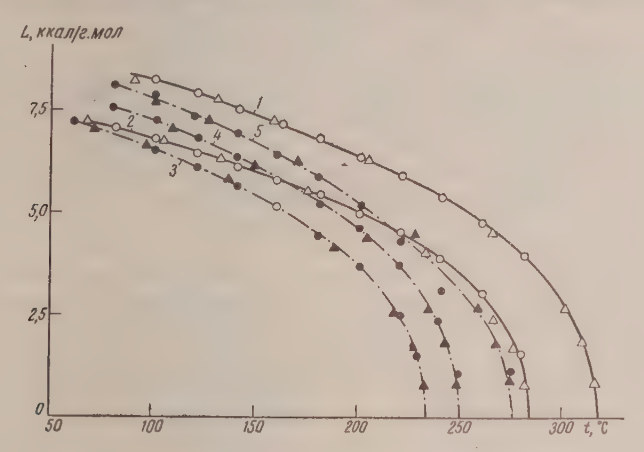


Рис. 2. *1* — $SnCl_4$; *2* — CCl_4; *3* — метилацетат; *4* — этилацетат; *5* — пропилацетат

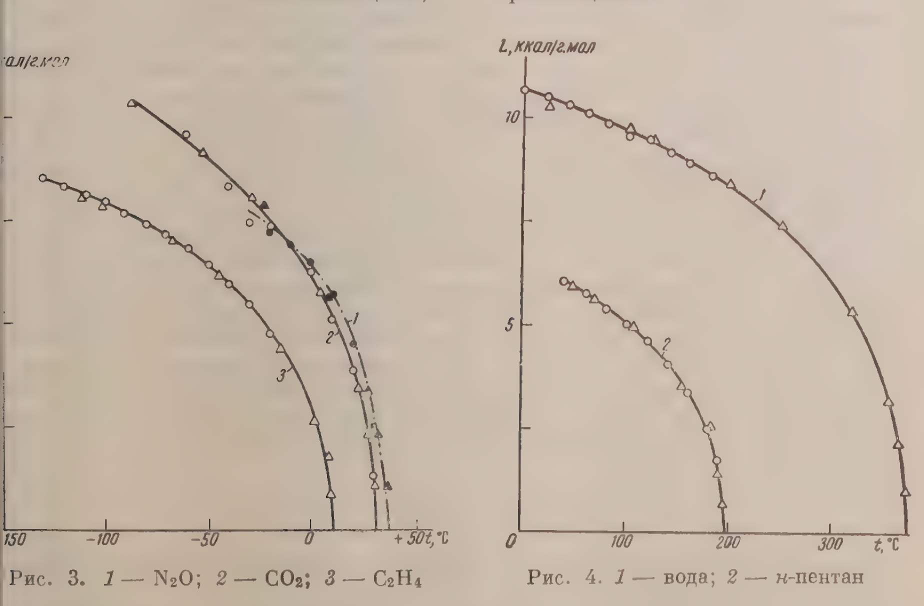


Рис. 3. *1* — N_2O; *2* — CO_2; *3* — C_2H_4

Рис. 4. *1* — вода; *2* — *н*-пентан

азы в газообразную и значениями плотностей обеих фаз, находящихся равновесии при заданной температуре.

Сравнение формулы (17) с экспериментальными данными позволяет пределить постоянную C, что и было проделано для 12 жидко-тей, для которых в справочной литературе имеются данные и по плотно-ти обеих фаз и по теплоте испарения в широком интервале температур 1, 2, 9, 10]. Для каждой жидкости величина C определялась, как прави-о, не менее чем при шести различных температурах (исключение состав-

ляет CO_2). Наибольшие отклонения отдельных значений данной величины от ее среднего значения наблюдаются у спиртов и доходят до 5%. Для других жидкостей отклонения от среднего значения достигают всег 1—2%.

Усредненные значения постоянной C для каждой из испытуемых жид костей приведены в таблице. Там же приведены значения постоянной q вычисленные при помощи уже известных констант C. Как видно из таб лицы, при переходе от одной жидкости к другой изменяются обе постоян ные. Эти изменения хотя и незначительны, но превышают ошибки расчета Если же мы будем рассматривать выделенные ранее группы жидкостей то колебания постоянных внутри каждой группы резко уменьшаются приближаясь к ошибкам вычислений, т. е. можно считать, что для жидко стей, обладающих сходным молекулярным строением, величины C и остаются постоянными. Например, для спиртов $C = 2{,}1$; $q = 0{,}41$ дл ацетатов $C = 2{,}0$; $q = 0{,}48$, а для тетрахлоридов $C = 1{,}93$; $q = 0{,}52$.

Приведенное выше рассмотрение процесса испарения жидкостей во многом напоминает теорию упорядочения бинарных сплавов, т. е. теори фазовых переходов второго рода. Нам кажется это совпадение не случай ным, так как заранее предполагалось, что в рассматриваемой системе вс время вплоть до критической температуры существует равновесие дву фаз. Другими словами, переход из жидкого состояния в парообразно происходит не при постоянных температуре и давлении, а при их изме нении, что характерно для фазовых переходов второго рода. Единствен ным существенным отличием рассматриваемого случая от большинств известных фазовых переходов второго рода является раздельное сосуще ствование обеих фаз вплоть до критической точки. По-видимому, и в ря де других известных фазовых превращений второго рода возможна така макрогетерогенность, но существование ее экспериментально не обнару живается из-за весьма малой скорости диффузии или, вернее, из-за мало скорости объединения вкраплений новой фазы и выделения ее из объем старой фазы. Такие мнимые фазовые переходы второго рода по свои внешним проявлениям (например, поведение теплоемкости) напоминаю истинные фазовые переходы второго рода, в то время как в действитель ности это есть переход системы из макрогетерогенного состояния в макро гомогенное. Кстати, макрогомогенное состояние может быть микрогете рогенным, т. е. быть областью истинных фазовых превращений второг рода, как это имеет место непосредственно выше точки исчезновения мени ска для чистых веществ и выше критической точки смешения для бинар ных растворов [5, 11]. Тем не менее сходство между мнимыми и истинным переходами второго рода может помочь выяснению ряда явлений, про исходящих при макрогомогенизации системы, например для объяснени поведения плотности вещества в районе критической точки.

Выводы

1. Теоретически получена формула для зависимости теплоты испаре ния от температуры.

2. Получена формула, связывающая величину теплоты парообразова ния с плотностью вещества в газообразной и жидкой фазах.

3. Теоретически показано, что кривые температурной зависимост теплоты испарения для жидкостей, обладающих сходным молекулярны строением, составляют одно семейство.

4. Выяснено, что при определенных условиях переход первого род может происходить, подобно фазовому переходу второго рода.

Киевский государственный
университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
25.III. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Техническая энциклопедия, ГОНТИ, Москва, 1938.
2. Д. Кей и Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, ИИЛ, М., 1949.
3. М. Х. Карапетьянц, Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 4 и 5, Гостоптехиздат, 1954—1955.
4. А. Ф. Фролов, Ж. физ. химии, **29**, 585, 1955.
5. Л. Д. Воляк, Ж. физ. химии, **30**, 2244, 1956.
6. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1948.
7. А. З. Голик, Изв. АН СССР, **5**, 54, 1941.
8. А. З. Голик, Вязкость и молекулярное строение чистых жидкостей и растворов. Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии (Материалы совещания, состоявшегося в Киеве 28—30 мая 1953 г.), Изд-во КГУ, 1954.
9. О. Д. Хвольсон, Курс физики, т. 3, ГТТИ, 1923.
10. Справочник химика, ГНТИ, Л.-М., 1951.
11. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, Berlin, 1912.
12. В. К. Семенченко, Докл. АН СССР, **99**, 1045, 1954.

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE HEAT OF VAPORIZATION OF PURE LIQUIDS

Yu. I. Shimansky (Kiev)

Summary

At present only a small number of directly determined experimental data is known or the heat of vaporization of liquids over a broad range of temperatures. At the same me for a number of purposes it is necessary to know the heat of vaporization for the ntire range of coexistence of liquid and vapor.

An examination of the process of vaporization of a liquid contained in equilibrium ith its vapor in a closed vessel permitted the author to derive an expression for the temerature dependence of the heat of vaporization, namely, $L = L_0 \, \mathrm{th} \frac{L/L_0}{T/T_C}$, where L and L_0 are the heats of vaporization at T and 0°. Kelvin and T_C is the critical temperature. test of this formula gave satisfactory results.

In the course of the derivation a formula was obtained correlating the heat of formation ith the ratio of the densities of vapor and liquid: $L = -CRT \ln \frac{\rho_2}{\rho_ж}$, coinciding with ieterici's.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ХРОМА

А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев

Интерес к механизму электровосстановления хромовой кислоты привлекает большое число авторов главным образом в связи с тем, что этот процесс является пока единственным источником получения электролитического хрома [1]. Как известно, хром получается на катоде при электролизе хромовой кислоты с добавкой сульфат-ионов или некоторых других анионов [2].

По общепринятому мнению, введение в качестве добавок ионов SO_4^{2-} или других анионов объясняется тем, что они частично разрушают образующуюся в процессе электролиза на поверхности катода пленку и тем самым способствуют проникновению ионов $Cr_2O_7^{2-}$ к электроду и их восстановлению [3]. Геришер [4] отмечает, что пленка имеет небольшую толщину в два-три молекулярных слоя и сама является достаточно электропроводной. Роль серной кислоты, по его мнению, заключается в том, что она препятствует утолщению пленки. Кольтгоф и другие [5] считают, что пленка состоит из окислов или гидроокиси хрома и имеет толщину мономолекулярного слоя.

Известно, что при поляризации электрода в хромовой кислоте в присутствии и в отсутствие серной кислоты идут качественно отличные реакции, а именно: в присутствии ионов SO_4^{2-} при сравнительно небольшой поляризации электрода происходит только восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного состояния, а в отсутствие ионов SO_4^{2-}, независимо от природы металла катода, происходит незначительное выделение металлического хрома, и весь ток практически расходуется на выделение водорода.

Несмотря на то что потенциал восстановления реакции

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

по термодинамическим данным равен +1,3 V, в отсутствие ионов SO_4^{2-} хромовую кислоту не удается восстановить *, даже если потенциал электрода смещается в отрицательную сторону более чем на 1—2 V. Кажется сомнительным, чтобы молекулярные слои окиси, гидроокиси и хромата хрома, которые являются достаточно электропроводными, могли бы препятствовать восстановлению хромовой кислоты при поляризации электрода до столь отрицательной величины. Поэтому маловероятно, что роль серной кислоты заключается только в разрушении пленки или в препятствии ее утолщению.

При рассмотрении механизма восстановления хромовой кислоты следует строго разграничить области потенциала, в которых идет реакция восстановления на катоде. Поляризационные кривые, снятые в хромовой кислоте, показывают, что условия, при которых идет процесс восстанов-

---

* Странно, что этот факт отсутствия восстановления хромовой кислоты на электроде приводится как подтверждение того, что на поверхности электрода находится пленка, не проницаемая для хромат-ионов [3].

ения, можно разделить в основном соответственно двум участкам кри-эй [6], а именно участку ab (до потенциала 0,7 V) и участку cd (рис. 1). [ри потенциалах, соответствующих участку ab, идет исключительно роцесс $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$. При повышении потенциала электрода выше 1 V ı. к. э.) (участок cd) на электроде одновременно протекают три реакции:

$$Cr^{6+} + 6e \rightarrow Cr^0; \quad Cr^{6+} + 3e \rightarrow Cr^{3+}; \quad 2H^+ + 2e \rightarrow H_2.$$

Таким образом, при электролизе хромовой кислоты в основном име-ются две области потенциалов, в которых характер протекающих реакций тличается друг от друга. В этой связи рассмотрим изменения, происхо-ящие на границе фаз электрод — раствор соответственно каждой из тих областей потенциалов.

О пленке, образующейся на поверхности электрода

Как видно из кривых рис. 1, реакция $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ в присутствии I_2SO_4 протекает при значительно более положительных потенциалах, чем случае, когда в электролите отсутствуют ионы SO_4^{2-} и когда на катоде осстанавливаются практически только ионы водорода.

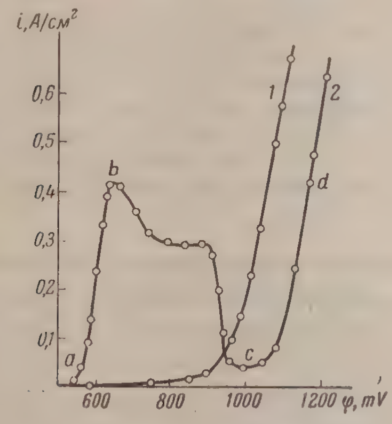


Рис. 1. Поляризационные кривые, снятые в хромовой кислоте на хромовом катоде. Кривая *1* снята в отсутствие серной кислоты; *2* — снята в присутствии 5 *г/л* H_2SO_4

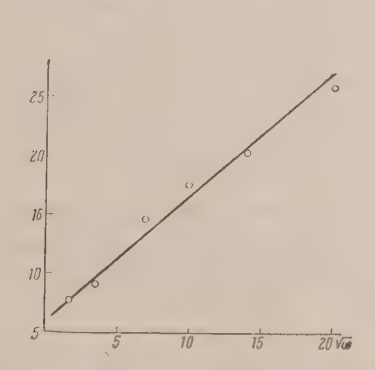


Рис. 2. Зависимость скорости восстановления $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ от скорости перемешивания электролита

Экспериментальные данные показывают, что скорость реакции $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ в сильной степени зависит от материала катода [7]. Кроме того, корость этой реакции на одном и том же катоде зависит от скорости по-ачи восстанавливающегося вещества к электроду, т. е. с перемешиванием лектролита скорость восстановления увеличивается приблизительно по акону $i = k\sqrt{\omega}$, где i — плотность тока, ω — частота колебаний элек-рода * (рис. 2). Эти экспериментальные факты показывают, что в области отенциалов ab (рис. 1), где идет восстановление хромовой кислоты до рехвалентного хрома, восстановление протекает практически без замет-ой химической поляризации, и наблюдаемая поляризация в основном вляется концентрационной, поэтому можно считать, что на поверхности лектрода не имеется пленки, препятствующей восстановлению хромовой ислоты.

Совершенно иные условия создаются на электроде в области потенциа-ов cd (рис. 1), когда наряду с выделением водорода происходит восста-

* Кривая рис. 2 снята Г. И. Червовой.

новление хромовой кислоты до металлического и трехвалентного состояний. Ряд фактов показывает, что в этом случае на поверхности электрода имеется пленка, препятствующая процессу катодного восстановления.

Наличие аномального хода поляризационной кривой (участок *bc* рис. 1), когда с повышением потенциала электрода сила тока падает, указывает на образование пленки на электроде, резко тормозящей реакцию восстановления, поскольку в этом случае аномальный ход нельзя объяснить перезарядкой поверхности электрода из-за значительного положительного значения нулевого заряда поверхности хрома [8].

Существование пленки на поверхности электрода в области потенциалов *cd* также обнаруживается при исследовании изменения силы тока во времени [9]. Эти исследования показали, что в присутствии серной кислоты скорость протекания электрохимической реакции в момент включения тока очень велика и резко тормозится в процессе электролиза, а в отсутствие ионов SO_4^{2-} — резкого спада тока во времени не наблюдается. Этот метод для выявления торможения скорости электрохимической реакции в процессе электролиза при электроосаждении хрома был также применен Геришером [4] и Шлугером [10] для обнаружения наличия пленки на поверхности электрода.

Из изложенного вытекает, что в присутствии ионов SO_4^{2-} в области потенциала *ab* (рис. 1) скорость процесса $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ определяется скоростью подачи вещества электроду, и не наблюдается торможения электрохимической реакции, связанного с наличием на поверхности электрода пленки, а в области потенциала *cd* на электроде образуется пленка, препятствующая процессу восстановления, и скорость электрохимической реакции перестает зависеть от скорости подачи восстанавливающегося вещества к электроду.

Роль чужеродных анионов при восстановлении хромовой кислоты

Как указывалось выше, общепринятыми являются взгляды, что действие SO_4^{2-}-ионов в процессе электроосаждения хрома сводится к растворению, разрыхлению или утончению пленки. Однако, как видно из сравнения кривых *1* и *2* (рис. 1), введение в электролит серной кислоты не только не облегчает, но, наоборот, значительно затрудняет процесс восстановления. Для прохождения тока одной и той же величины потенциал электрода в последнем случае становится отрицательнее более чем на 100 mV. Этот экспериментальный факт находится в противоречии с общепринятым взглядом, считающим, что ион SO_4^{2-} разрыхляет пленку и облегчает процесс восстановления хромовой кислоты на электроде.

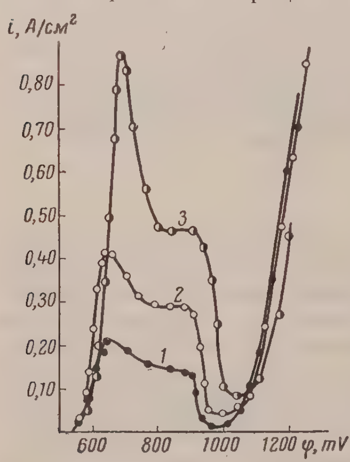


Рис. 3. Зависимость плотности тока от потенциала электрода для хромового катода в присутствии различных количеств серной кислоты: *1* — 2,5 *г/л* H_2SO_4; *2* — 5 *г/л* H_2SO_4; *3* — 10 *г/л* H_2SO_4

Роль серной кислоты в процессе восстановления хромат-ионов можно выяснить на основании изучения плотности тока как функции потенциала при различных концентрациях серной кислоты (рис. 3). На рисунке дана зависимость тока от потенциала электрода, полученная методом постоянного электродного потенциала для различных концентраций серной кислоты. Как видно из кривых, максимальный ток увеличивается с увеличением концентрации серной кислоты в электролите. Зависимость величины максимальной плотности тока от

концентрации серной кислоты дана на рис. 4. Из кривой видно, что скорость восстановления линейно меняется с концентрацией серной кислоты.

Полярографические исследования восстановления хромовой кислоты показали [5, 11], что при малых концентрациях хромат-ионов (0,01—0,001 *M*) восстановление $Cr_2O_7^{2-}$ линейно меняется от исходной концентрации их *. Приведенные экспериментальные результаты показывают, что скорость восстановления зависит как от концентрации хромовой кислоты, так и от концентрации серной кислоты.

Эти опыты дают основание предполагать, что хромовый ангидрид с серной кислотой образует химическое соединение, которое восстанавливается на электроде. Естественно, что в этом случае скорость восстановления будет зависеть от наличия обоих компонентов в электролите, и в отсутствие серной кислоты восстановление не должно происходить. Следует отметить, что в литературе имеются указания на существование подобных соединений. Состав таких соединений еще недостаточно изучен.

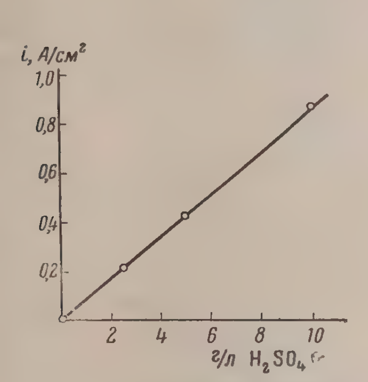


Рис. 4. Зависимость величины максимальной плотности тока процесса $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ от концентрации H_2SO_4 в электролите

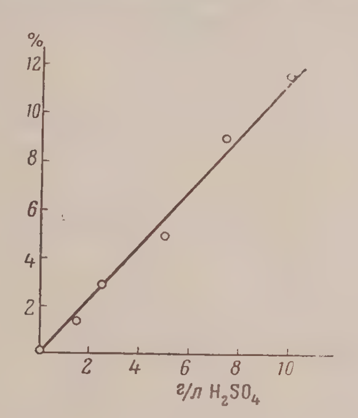


Рис. 5. Зависимость степени восстановления хромовой кислоты атомарным водородом от концентрации серной кислоты в электролите

Таким образом, роль серной кислоты по этим представлениям сводится к тому, что серная кислота образует с хромовой кислотой продукты, которые легко восстанавливаются на электроде. Наличие в растворе такого вещества, которое легко может восстанавливаться при значительных положительных потенциалах, оказалось возможным обнаружить воздействием атомарного водорода. При изучении восстановления растворов смеси хромовой и серной кислот было обнаружено восстановление хромат-ионов до трехвалентного состояния атомарным водородом [11]. Результаты эксперимента представлены на рис. 5. Опыты проводились следующим образом. Была приготовлена серия растворов, содержащих 250 *г/л* хромового ангидрита и различные концентрации серной кислоты (от 0 до 10 *г/л* H_2SO_4), и по методу, описанному И. А. Багоцкой и А. Н. Фрумкиным [13], через каждый раствор было пропущено одно и то же количество атомарного водорода, после чего определялось количество образовавшегося трехвалентного хрома. Как видно из рис. 5, количество восстановившейся хромовой кислоты растет пропорционально количеству серной кислоты в растворе, и в отсутствие серной кислоты восстановления хро-

* При полярографическом исследовании хромовой кислоты в качестве фона была взята 0,1 *N* HCl, которая одновременно выполняла функцию добавки чужеродных анионов, вводимых в ванну для хромирования.

мовой кислоты не наблюдается. Эти опыты показывают, что, как и в случае электрохимического восстановления, восстановление иона шестивалентного хрома до трехвалентного состояния атомарным водородом возможно только в присутствии серной кислоты.

Характер протекания на электродах реакций при различных потенциалах

Процесс восстановления хромат-ионов является очень своеобразным и интересным примером в электрохимии, показывающим, что энергетические условия восстановления на катоде в области низких потенциалов (рис. 1, участок *ab*) совершенно отличаются от условий при высоких потенциалах (участок *cd*). Так, на хромовом электроде при поляризации электрода до потенциала $\varphi = 0{,}7$ V, весь ток расходуется на восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного состояния. Как показывает опыт, при этом совершенно не происходит вы-

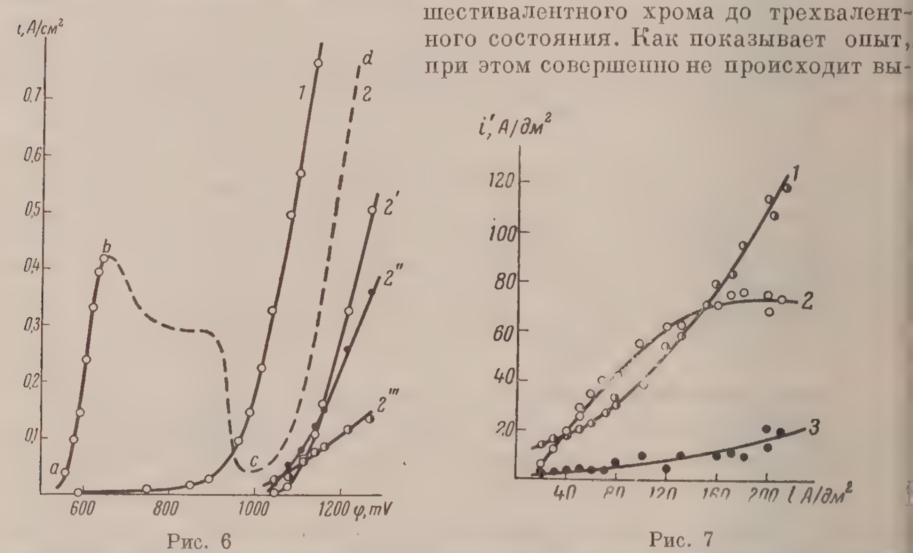


Рис. 6

Рис. 7

Рис. 6. Зависимость плотности тока от потенциала катода при катодной поляризации хромового электрода в растворе хромовой кислоты. *1* — в отсутствие H_2SO_4; *2* — в присутствии 5 *г/л* H_2SO_4; *2'* — для реакции $Cr^{6+} \rightarrow Cr^0$; *2''* — для реакции $2H^+ \rightarrow H_2$; *2'''* — для реакции $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$

Рис. 7. Зависимость скорости протекания отдельных реакций от суммарной плотности тока в процессе электроосаждения хрома. *1* — $2H^+ \rightarrow H_2$; *2* — $Cr^{6+} \rightarrow Cr^0$; *3* — $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$

деления водорода и металлического хрома, так как эти процессы протекают при значительно более отрицательных потенциалах.

Однако при потенциалах выше 1V наблюдается резкое торможение реакции $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$, идущей без заметных препятствий при более положительном потенциале катода. На рис. 6 представлены кривые зависимости скорости восстановления ионов от потенциала электрода, полученные в растворе 250 *г/л* CrO_3 и 5 *г/л* H_2SO_4. Как указывалось выше, в области потенциалов *cd* поляризующий ток распределяется между тремя реакциями. Кривыми *2'*, *2''* и *2'''* представлена зависимость плотности тока от потенциала электрода соответственно для реакций $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{\circ}$, $2H^+ \rightarrow H_2$, $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$. Из этих кривых видно, что добавка серной кислоты резко затрудняет процессы восстановления $2H^+ \rightarrow H_2$ и $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ в этой области потенциалов и тем самым способствует восстановлению хромовой кислоты до металла. Это указывает, что энергетические условия для реакции восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного состояния для участков *ab* и *cd* совершенно различны.

Естественно предположить, что различные условия восстановления разных областях потенциалов (*ab* и *cd* рис. 1) связаны с наличием и отутствием на поверхности электрода пленки, тормозящей процесс восстановления.

Прежде чем рассматривать эти различия в условиях и характере проекающих реакций, отметим, что, как было показано в ряде работ [13, 4], при восстановлении шестивалентного хрома до металла не образуется табильных промежуточных трехвалентных ионов хрома. Кроме того, есьма важным является установленный в последнее время в нашей лабоатории экспериментальный факт [15], согласно которому предельный ок достигается для реакции восстановления шестивалентного хрома до еталла и до трехвалентного состояния неодновременно. На рис. 7 предтавлены кривые зависимости скорости протекания отдельных реакций т суммарной плотности тока. Как видно из кривых, предельный ток остигается для реакции $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{0}$ при плотности тока 160 А/*дм*², то время как для реакции $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ скорость плавно возрастает увеличением суммарной плотности тока. Достижение предельной скоости для одной реакции и отсутствие таковой для другой реакции покаывают, что эти реакции идут различными путями.

Поскольку в области потенциалов *ab* (рис. 1) на поверхности электрода роисходит только восстановление $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$, а обе реакции идут одноременно, только когда на катоде имеется пленка, то наиболее вероятным вляется то, что восстановление шестивалентного хрома до металла проходит из веществ, входящих в состав пленки, восстановление которых блегчено из-за их адсорбированного состояния. Можно полагать, что корость процесса $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{0}$ будет определяться скоростью образоваия пленки. Восстановление же шестивалентного хрома до трехвалентого состояния в основном происходит в прикатодном слое атомарным одородом.

Таким образом наличие пленки на поверхности электрода резко меяет энергетические условия в приэлектродном слое, смещая потенциал атода в отрицательную сторону и способствуя изменению характера лектродной реакции, в результате чего становится возможным восстановение шестивалентного хрома до металлического состояния.

Выводы

1. Показано, что при восстановлении хромат-ионов на хромовом лектроде поляризационная кривая имеет в основном две области, отлиающиеся по характеру протекания электродной реакции.

2. Показано, что энергетические условия на электродах в области изких и высоких потенциалов резко отличаются друг от друга. При ысоких потенциалах наблюдается резкое торможение реакции $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$, корость которой при низких потенциалах определяется в основном коростью подачи ионов.

3. Показано, что в области более положительных потенциалов в приутствии SO_4^{2-} на поверхности электрода не образуется пленки, препятвующей процессу $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ (до 0,7 V), в то время как при более трицательных потенциалах (выше 1 V) образуется пленка, тормозящая еакции $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ и $2H^{+} \rightarrow H_2$.

4. Показано, что восстановление ионов шестивалентного хрома до рехвалентного состояния атомарным водородом осуществляется в приутствии серной кислоты и совершенно не идет в отсутствие серной ислоты.

5. Показано, что реакция восстановления $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{0}$ и $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ области потенциалов электроосаждения хрома идет различными утями.

6. Высказано предположение, что вводимые добавки ионов в процессе электроосаждения хрома образуют химическое соединение с хромовой кислотой, которое может восстанавливаться как на электроде, так и атомарным водородом.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
29.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, Металлургиздат, т. 1, 1953; М. Л. Перцовский, Пористое хромирование, Машгиз, 1949; Р. Бельфингер, Твердое хромирование, Машгиз, 1947.
2. А. Н. Сысоев, Теория и практика хромирования, Изд-во АН СССР, Москва, 1957; Б. М. Семин, Теория и практика хромирования, Изд-во АН СССР, Москва, 1957.
3. Н. Д. Бирюков, С. П. Макарьева, А. Тимохин, Вестн. металлопром-сти, № 4, 5, 6, 8, 11, 1934; E. Liebreich, Z. Elektrochem., 40, 73, 1934; E. Müller, Arch. Metallkunde, 2, 110, 1948.
4. H. Gerischer, M. Kappel, Z. phys. Chem., 8, 258, 1956.
5. J. M. Kolthoff, A. M. Shams, El Din., J. Phys., Chem., 60, 1564, 1956.
6. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, Докл. АН СССР, 98, 605, 1954.
7. R. Weiner, Z. Elektrochem., 42, 377, 1936; D. Reinkowski, C. A. Knorr, Z. Elektrochem., 58, 709, 1954.
8. А. И. Левин, А. И. Фаличева, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, Докл. АН СССР, 95, 105, 1954.
9. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, Г. И. Червова, Теория и практика хромирования, Изд-во АН СССР, Москва, 1957.
10. М. А. Шлугер, Теория и практика хромирования, Изд-во АН СССР, Москва, 1957.
11. А. В. Памфилов, А. И. Лопушанская, Укр. хим. ж., 22, 578, 1956.
12. И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 92, 979, 1953.
13. F. Ogburn, A. Brenner, J. Electrochem. Soc., 96, 347, 1949.
14. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, Теория и практика хромирования, Изд-во АН СССР, Москва, 1957.
15. Д. Н. Усачев, А. Т. Ваграмян, Тр. Четвертого совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, Москва, 1957.

THE MECHANISM OF THE ELECTRODEPOSITION OF CHROMIUM

A. T. Vagramyan **and** ***D. N. Usachev*** *(Moscow)*

Summary

In the reduction of the chromate ion on a chromium electrode the polarization curve has been shown to possess in the main two regions, differing in the nature of the electrode processes taking place. The energy conditions at the electrodes were shown to differ in the region of low and high potentials. At high potentials a sharp retardation in the reaction $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{3+}$ is observed, the rate at low potentials being largely determined by the rate of ion supply.

In the region of more positive potentials (up to 0.7V) in the presence of SO_4^{--} no film retarding the process $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{3+}$ is formed on the electrode surface, whereas at more negative potentials (above 1V) a film forms hindering the reactions $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{3+}$ and $2H^+ \rightarrow H_2$.

The reduction of hexavalent chromium to the tri-valent state in the presence of sulfuric acid has been shown to be brought about by atomic hydrogen. In the absence of sulfuric acid the reaction does not take place. In the range of potentials of the electrodeposition of chromium the reduction reactions $Cr^{VI} \rightarrow Cr^0$ and $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{3+}$ have been shown to take place in two different ways.

It has been suggested that the ionic additions introduced in the process of electrodeposition of chromium form a chemical compound with chromic acid that may be reduced both at the electrode or by atomic hydrogen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Г. XXXII 1958 № 8

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

II. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА

Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин

В предыдущей статье [1] были приведены результаты исследования электровосстановления нитробензола и некоторых его производных, полученные с применением новых методик.

В настоящей работе была поставлена задача изучить влияние состава электролита на скорость процесса электровосстановления указанных веществ.

Известно, что при процессах восстановления и электровосстановления значительную роль играет состав электролита. Так, в более ранних работах указывается, что электровосстановление нитробензола в щелочной среде, как правило, идет с получением многих побочных продуктов реакции, в то время как в кислой среде реакция идет главным образом в сторону получения фенилгидроксиламина и анилина [2].

В современных работах[3—5] изучалась также кинетика данного процесса (в частности, влияние pH на процесс электровосстановления нитробензола и некоторых его производных), однако до настоящего времени в вопросе о сущности влияния состава электролита на процессы восстановления и электровосстановления есть еще много неясного.

В этой связи можно предположить, что электрохимические методы, описанные в предыдущей работе [1], могут дать новые сведения о характере влияния состава электролита на процесс электровосстановления органических веществ

Экспериментальная часть

При исследовании влияния состава электролита на процесс электровосстановления нитробензола и некоторых его производных применялись растворы 0,1 *N* $NaOH$, 0,1 *N* H_2SO_4, 0,01 *N* HCl как в чистом виде, так и содержащие этиловый спирт (50 объемн.%). Из производных нитробензола исследовались *n*-нитрофенол и фенилгидроксиламин, являющийся, как известно, одним из промежуточных продуктов электровосстановления нитробензола.

Предварительно в указанных растворах снимались кривые заряжения с платиновым электродом *, причем, в частности, было показано, что по сравнению с H_2SO_4 щелочь увеличивает, а соляная кислота уменьшает энергию связи адсорбированного водорода. Кривая заряжения в присутствии спирта характеризуется ярко выраженной необратимостью между прямым и обратным ходом, что можно объяснить уменьшением как скорости разряда ионов гидроксония, так и скорости ионизации адсорбированного водорода в результате адсорбции молекул спирта.

Затем снимались поляризационные кривые в присутствии избытка восстанавливаемого вещества. Результаты эксперимента отражены на рис. 1.

* Для большинства веществ при исследованиях употреблялся платинированный электрод с видимой поверхностью 22,4 *см*² (истинной — 84700 *см*²); при работе в спиртовых растворах использовался платинированный электрод с видимой поверхностью ,4 *см*² (истинной — 6860 *см*²).

Если электровосстановление указанных веществ производится адсорбированным водородом, то должно наблюдаться соответствие между потенциалом появления адсорбированного водорода и потенциалом начала электровосстановления данных веществ. Как видно из соответствующих кривых рис. 1, действительно, электровосстановление $C_6H_5NO_2$ в H_2SO_4 наблюдается при потенциале 0,35V, в соляной кислоте при 0,225 V, в спирто-кислом растворе — при 0,245 V, т. е. тогда, когда на платине появляется адсорбированный водород, как это следует из соответствующих кривых заряжения.

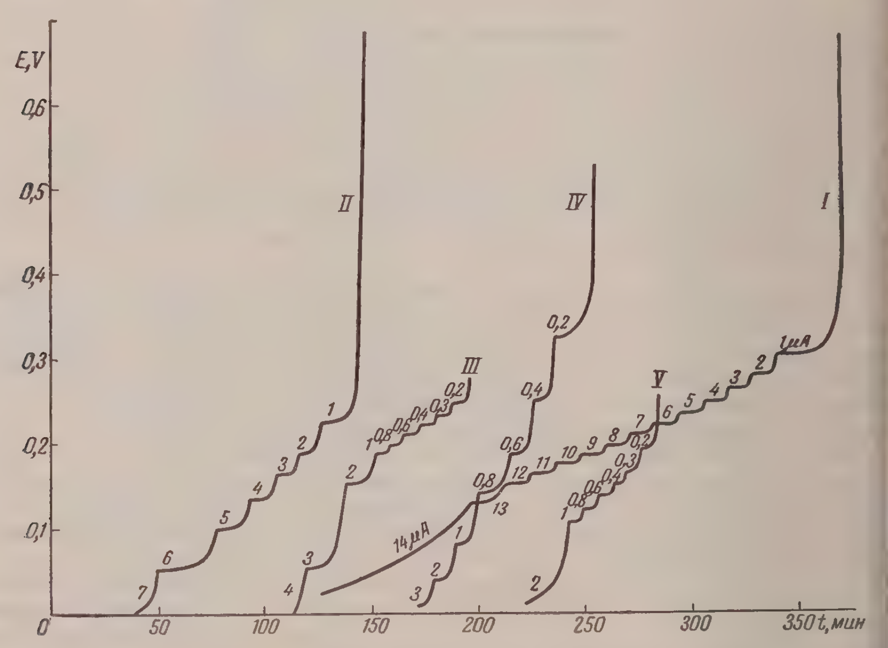


Рис. 1. Кривые электровосстановления нитробензола, фенилгидроксиламина и *n*-нитрофенола: *I* — $C_6H_5NO_2$ в 0,1 *N* H_2SO_4; *II* — $C_6H_5NO_2$ в 0,01 *N* HCl; *III* — $C_6H_5NO_2$ в 50% C_2H_5OH, подкисленном до 0,1 *N* H_2SO_4; *IV* — C_6H_5NHOH в 50% C_2H_5OH, подкисленном до 0,1 *N* H_2SO_4; *V* — $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в 50% C_2H_5OH, подкисленном до 0,1 *N* H_2SO_4

Таким образом влияние состава электролита на процесс электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в кислой среде подтверждает высказанное нами ранее [1] предположение об электровосстановлении его адсорбированным водородом.

Электровосстановление *n*-нитрофенола начинается при потенциале 0,25 V, т. е. при более отрицательном потенциале, однако в зоне до обратимого водородного потенциала, что, по-видимому, указывает на протекание процесса электровосстановления и в этом случае за счет адсорбированного водорода. Исследование процесса электровосстановления $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NHOH и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в присутствии спирта показало, что характер поляризационных кривых существенно не изменяется: наблюдается лишь некоторое смещение потенциала электровосстановления в случае $C_6H_5NO_2$ и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в отрицательную сторону наряду с общим значительным увеличением скорости электровосстановления указанных веществ в зоне до обратимого водородного потенциала, характеризующимся уменьшением коэффициента *b* в уравнении Тафеля.

Электровосстановление C_6H_5NHOH в этом случае наблюдается при более положительном потенциале (+300 mV), соответствующем отсутствию на поверхности электрода адсорбированного водорода. При этом электро

осстановление всех веществ в кислом растворе протекает лучше, чем щелочном.

При электровосстановлении $C_6H_5NO_2$ и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ изменение потенциала в начальной зоне электровосстановления дает по уравнению Гафеля в случае $C_6H_5NO_2$ коэффициент $b = 0{,}081$, в случае $C_6H_4(NO_2)(OH)$ $= 0{,}109$V.

При электровосстановлении C_6H_5NHOH коэффициент $b = 0{,}287$ V.

Так же, как и в чистой H_2SO_4, в спиртовом растворе при электровосстановлении $C_6H_5NO_2$ дальнейшая катодная поляризация в зоне 0,140 V приводит к непрерывному смещению потенциала в отрицательную сторону при постоянной силе тока, связанному с изменением кинетики электровосстановления и повышением коэффициента b в уравнении Тафеля. То же самое наблюдается и для $C_6H_4(NO_2)(OH)$. Интересно отметить, что площадки на поляризационной кривой электровосстановления указанных веществ не показывают строгого постоянства потенциала. Последний медленно изменяется в сторону более отрицательных значений и тем сильнее, чем больше сила поляризующего тока. Этот факт указывает, по нашему мнению, на то, что в процессе электровосстановления $C_6H_5NO_2$ образуется продукт реакции, сильно адсорбирующийся на электроде и восстанавливающийся далее с меньшей скоростью.

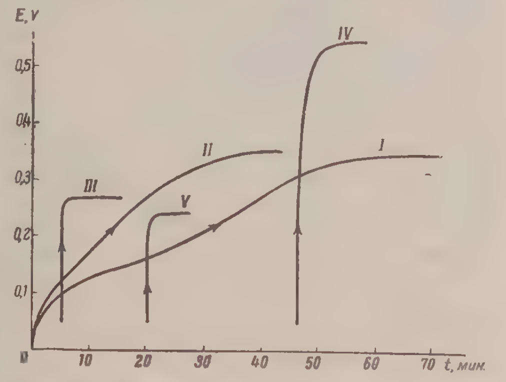


Рис. 2. Кривые снятия адсорбированного водорода при введении органических веществ: *I* — $C_6H_5NO_2$ в 0,1 *N* H_2SO_4; *II* — $C_6H_5NO_2$ в 0,01 *N* HCl; *III* — $C_6H_5NO_2$ в 50% C_2H_5OH, подкисленном до 0,1*N* H_2SO_4; *IV*— C_6H_5NHOH в 50% C_2H_5OH, подкисленном до 0,1 *N* H_2SO_4; *V* — $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в 50% C_2H_5OH, подкисленном до 0,1 H_2SO_4

Сравнение поляризационных кривых в случае $C_6H_5NO_2$ и C_6H_5NHOH и их принципиальное сходство указывают на то, что лимитирующей стадией в процессе электровосстановления $C_6H_5NO_2$ является стадия превращения C_6H_5NHOH в анилин. Однако скорость электровосстановления C_6H_5NHOH относительно невелика, что и вызывает увеличение коэффициента b при электровосстановлении $C_6H_5NO_2$ по мере катодной поляризации, приводящей к образованию достаточного количества C_6H_5NHOH на электроде.

После снятия поляризационных кривых изучалась реакция в адсорбционном слое водорода. В ячейку, содержащую электрод, полностью насыщенный водородом, избыток которого удален азотом, вводилось соответствующее органическое вещество и наблюдалось изменение потенциала во времени. Как видно из рис. 2, скорость взаимодействия адсорбированного водорода с нитробензолом уменьшалась в ряду: спиртово-кислый раствор, соляная кислота, серная кислота. Поскольку это находится в соответствии с увеличением энергии связи адсорбированного водорода в данных растворах, можно предположить, что наиболее реакционноспособным является адсорбированный водород с наименьшей энергией связи. Наряду с этим следует отметить, что в спирте имеет место значительное вытеснение адсорбированного водорода адсорбирующимися молекулами спирта.

Как видно из рис. 2, конечные значения потенциала, устанавливающиеся при введении исследуемых веществ, т. е. стационарные потенциалы их, различны, хотя это и находится в соответствии с началом электровосстановления указанных веществ.

В случае спиртово-кислого раствора стационарные потенциалы равны: для C_6H_5NHOH — 0,540, $C_6H_5NO_2$ — 0,270 и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ — 0,240 V.

Поскольку в [1] было показано, что в частном случае электровосстановления $C_6H_5NO_2$ весь адсорбированный водород является реакционноспособным, естественно предположить, что водородная область кривой заряжения в спиртово-кислом растворе заканчивается при потенциале 0,27 V. Тогда установление потенциала в случае *п*-нитрофенола при значении 0,24 V соответствует неполному снятию адсорбированного водорода, что имеет место в еще более явной форме для чистой H_2SO_4.

Иначе обстоит дело в случае C_6H_5NHOH, при взаимодействии которого с адсорбированным водородом потенциал быстро смещается в сторону положительных значений, достигая в конечном счете 0,540 V. Взаимодействие C_6H_5NHOH с адсорбированным водородом в чистой H_2SO_4 также приводит, в отличие от $C_6H_5NO_2$ в этих условиях, к быстрому смещению потенциала в положительную сторону и к установлению через 3—5 мин. стационарного потенциала, равного 0,540 V.

При введении C_6H_5NHOH в раствор 0,1 *N* H_2SO_4, находящийся в контакте с дегазированной поверхностью электрода, стационарный потенциал последнего в этом случае принимает значение 0,540 V. Этот стационарный потенциал (0,540 V), по нашему мнению, обусловлен наличием электронного взаимодействия между молекулами C_6H_5NHOH и платиновым электродом, т. е. указывает на то, что C_6H_5NHOH способен восстанавливаться по электронному механизму.

То обстоятельство, что при введении $C_6H_5NO_2$ и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в раствор 0,1 *N* H_2SO_4, содержащий электрод, насыщенный водородом, изменение потенциала происходило медленно и не достигались соответствующие значения стационарного потенциала, устанавливающиеся при введении данных веществ в области двойного слоя, является указанием того, что $C_6H_5NO_2$ и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ способны восстанавливаться преимущественно адсорбированным водородом. В то же время мгновенное смещение потенциала в положительную сторону при введении данных веществ в спиртово-кислый раствор, содержащий электрод, насыщенный водородом, по-видимому, указывает на преимущественное протекание реакции по электронному механизму. В этой связи следует заметить, что по сравнению с чистой H_2SO_4 спирт в значительной степени облегчает протекание реакции по электронному механизму.

Таким образом, приведенные данные эксперимента показывают, что электровосстановление $C_6H_5NO_2$ происходит по смешанному механизму, причем лимитирующей стадией является стадия превращения C_6H_5NHOH в анилин, протекающая по электронному механизму как в чистой H_2SO_4, так и в спиртово-кислом растворе; действие спирта в этом случае сказывается лишь на увеличении скорости процесса. Схема электровосстановления C_6H_5NHOH имеет, по-видимому, следующий вид:

$$C_6H_5-N\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown H\end{matrix} + e \rightarrow \left[C_6H_5-N\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown H\end{matrix}\right]^-;$$

$$\left[C_6H_5-N\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}\right]^- + H_3O^+ \rightarrow \left[C_6H_5-N\begin{matrix}\diagup \\ \diagdown H\end{matrix}\right] + 2H_2O;$$

$$\left[C_6H_5-N\begin{matrix}\diagup \\ \diagdown H\end{matrix}\right] + e \rightarrow \left[C_6H_5-N\begin{matrix}\diagup \\ \diagdown H\end{matrix}\right]^-;$$

$$\left[C_6H_5-N\begin{matrix}\diagup \\ \diagdown H\end{matrix}\right]^- + H_3O^+ \rightarrow C_6H_5NH_2 + H_2O.$$

Из приведенной электронно-радикальной схемы видно, что процесс электровосстановления C_6H_5NHOH по существу определяется тремя стадиями: стадиями присоединения электрона к молекуле C_6H_5NHOH или соответствующего радикала и стадией взаимодействия органического иона с протоном, получающимся за счет дегидратации иона гидроксония.

Если лимитирующей является стадия дегидратации, то становится понятной малая скорость электровосстановления C_6H_5NHOH в чистой H_2SO_4, поскольку энергия дегидратации протона от иона гидроксония очень велика. Иначе обстоит дело в спиртово-кислом растворе, где достаточна концентрация ионов $C_2H_5OH^+_2$.

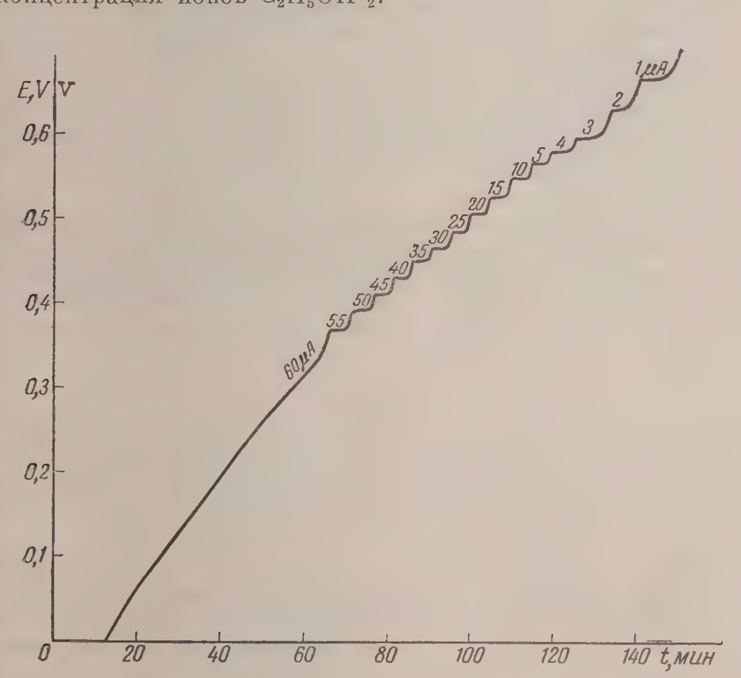


Рис. 3. Кривая электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в 0,1 N NaOH

Энергия связи протона, сольватированного молекулами спирта, значительно меньше, чем энергия связи протона в случае его гидратации. Поэтому в спиртово-кислом растворе скорость процесса электровосстановления C_6H_5NHOH должна значительно увеличиваться.

В этой связи становится понятным указанное в литературе и, действительно, наблюдающееся на опыте уменьшение скорости электровосстановления C_6H_5NHOH в спиртово-щелочном растворе, где концентрация ионов $C_2H_5OH_2^+$ очень мала. При исследовании электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в 0,1 N NaOH было обнаружено, что в отличие от чистой H_2SO_4 смещение потенциала в положительную сторону при введении $C_6H_5NO_2$ в раствор 0,1 N NaOH, содержащий электрод, полностью насыщенный водородом (избыток которого удален азотом), происходит мгновенно до значения, равного 0,8 V. Процесс электровосстановления $C_6H_5NO_2$ при катодной поляризации начинается в этом случае при потенциале 0,65 V, когда на электроде отсутствует заметное количество адсорбированного водорода, и протекает с значительно большей скоростью, чем в чистой H_2SO_4 (рис. 3).

При этом в начальной зоне электровосстановления изменение потенциала происходит по уравнению Тафеля с коэффициентом $b \approx 0{,}116$, однако далее коэффициент b уменьшается до 0,04—0,05. При дальнейшей

катодной поляризации наблюдается непрерывное изменение потенциала, как и в чистой H_2SO_4, однако в щелочном растворе эта зона выражена более ярко: она начинается от потенциала 0,35 V и продолжается до обратимого водородного и далее. Если, поддерживая потенциал 0,35 V, следить за изменением силы тока во времени, то наблюдается уменьшение ее, т. е. спад силы тока, что, по-видимому, обусловлено образованием промежуточного продукта электровосстановления, сильно адсорбирующегося на электроде и восстанавливающегося с меньшей скоростью. Кинетическая кривая спада при этом имеет экспоненциальный характер, что указывает на постепенное замедление скорости электровосстановления во времени.

Приведенные экспериментальные данные указывают, по-видимому, на протекание процесса электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в щелочном растворе по электронному механизму.

Не случайно, очевидно, и то, что спад тока при катодной поляризации в щелочной среде начинается при потенциале появления заметных количеств адсорбированного водорода на электроде. Учитывая, что энергия связи адсорбированного водорода с поверхностью электрода в щелочном растворе особенно велика и реакционная способность его с $C_6H_5NO_2$ в этом случае небольшая, можно предположить, что спад тока, наблюдаемый при потенциале 0,35 V, объясняется не только образованием промежуточного продукта восстановления, но и уменьшением скорости реакции за счет появления мало реакционноспособного адсорбированного водорода с большой энергией связи.

Выводы

1. Исследовался процесс электровосстановления $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NHOH и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ при помощи большого платинового электрода в 0,1 *N* H_2SO_4, 0,01 *N* HCl, 0,1 *N* NaOH как в чистом виде, так и в присутствии спирта.

2. Показано, что электровосстановление $C_6H_5NO_2$ и его производных в 0,1 *N* H_2SO_4 протекает по смешанному механизму. Однако при этом в чистой H_2SO_4 реакция идет преимущественно через адсорбированный водород, в присутствии спирта преимущественно по электронному механизму.

3. Исследование влияния спирта на процесс электровосстановления $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NHOH и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ показало, что спирт не является индифферентным растворителем, так как его присутствие способствует протеканию реакции электровосстановления в основном по электронному механизму. При этом в присутствии спирта процесс электровосстановления проходит лучше в кислой, нежели в щелочной среде.

4. Из полученных нами данных следует, что электровосстановление $C_6H_5NO_2$ в кислом растворе на платинированной платине происходит до анилина, причем лимитирующей стадией процесса является стадия превращения C_6H_5NHOH в $C_6H_5NH_2$, протекающая по электронному механизму.

Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова

Поступила
28.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин Ж. физ. химии 32, 368, 1958.
2. Брокман, Электрохимия органических соединений, Химтеоретиздат, 1937.
3. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 24, 1428, 1950.
4. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 25, 409, 1951.
5. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 25, 1494, 1951.

THE MECHANISM OF THE ELECTROREDUCTION OF NITROBENZENE AND SOME OF ITS DERIVATIVES

II. THE INFLUENCE OF THE ELECTROLYTE COMPOSITION

***G. A. Martinyuk* and *A. I. Shlygin* (*Moscow*)**

Summary

The electroreduction of $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NHOH and $C_6H_4(NO_2)OH$ has been studied with the aid of a large platinum electrode in 0.1 *N* H_2SO_4, 0.01 *N* HCl and 0.1*N* NaOH solutions both as such and in the presence of alcohol.

The electroreduction of $C_6H_5NO_2$ has been shown to take place by a mixed mechanism. In pure H_2SO_4, however, the reaction proceeds mainly through an adsorbed hydrogen stage, whereas in the presence of alcohol it occurs by an electronic pathway.

A study of the effect of alcohol on the electroreduction of $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NHOH and $C_6H_5(NO_2)H$ showed that it was not an indifferent solvent, as its presence caused the reaction to go mainly according to the electronic mechanism, the reaction occuring easier in acid than in alkaline medium.

From the results obtained it follows that the electroreduction of $C_6H_5NO_2$ in acid solution on platinized platinum proceeds to the formation of aniline, the limiting stage being the conversion of C_6H_5NHOH to $C_6H_5NH_2$, occurring in accord with the electronic mechanism.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ПРИБОР ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ — РЕДОКСИСТАТ *

С. В. Горбачев и И. В. Кудряшов

При протекании окислительно-восстановительных реакций меняется концентрация окисляющего (соответственно, восстанавливающего) вещества. Это вызывает не только изменение скорости реакции, но часто также и изменение направления реакции.

Если окисляющий реагент брать в высоких концентрациях, полученное вещество загрязняется продуктами более глубокого окисления, а если его брать в малых концентрациях, реакция сильно замедляется (практически останавливается). Всё это повышает потребность в создании такого устройства, которое автоматически поддерживает окислительно-восстановительный потенциал на строго определенном заданном уровне. Если осуществить подобный прибор, «редоксистат», то для поддержания редоксипотенциала на желаемом уровне в систему будет автоматически вводиться окислитель в количествах, компенсирующих его расход в ходе реакции.

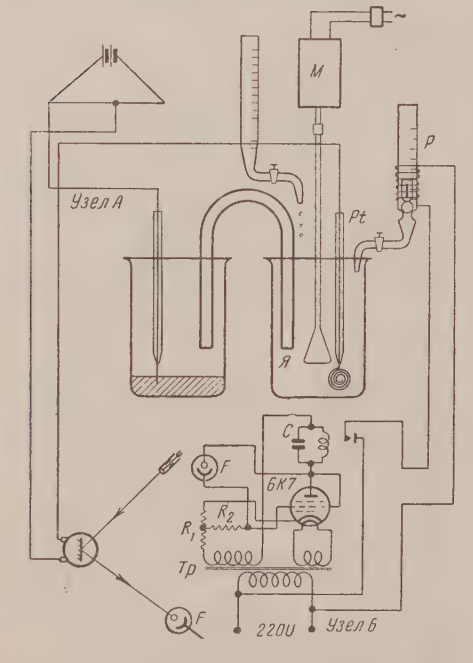


Схема прибора для автоматической стабилизации окислительно-восстановительного потенциала

Регистрируя подачу окислителя в систему, можно использовать редоксистат для автоматической записи хода реакции. Таким образом редоксистат может быть использован для получения веществ в условиях постоянства редоксипотенциала, а также для автоматической записи хода окислительно-восстановительных реакций.

В настоящей статье описывается редоксистат, который может применяться в указанных двух направлениях.

На рисунке приведена схема прибора, состоящего из трех следующих частей: *1* — компенсационная схема с потенциометром ППТВ-1 или П-4 и зеркальным гальванометром (узел *А*); *2* — фотореле *Ф* с электромагнитом (узел *Б*); *3* — ячейка с изучаемой системой *Я*; регулирующий электрод Pt, мешалка *М*, бюретка *Р*, подающая соответствующий реактив, необходимый для поддержания постоянства редоксипотенциала. На схеме указана также вторая бюретка, которая применялась в стадии разработки методики, а также налаживания и регулировки аппаратуры. При налаживании аппаратуры удобно имитировать реакцию простым подливанием соответствующего реактива. Например, из второй бюретки в рабочую ячейку *Я* непрерывно подливается восстановитель, тогда прибор приходит в действие, и из бюретки *Р* автоматически вводится окислитель в таком количестве, которое необходимо для поддержания

* Логически правильно было бы назвать предлагаемый прибор потенциостат. Однако этим термином обозначают приборы, стабилизирующие потенциал электрода при электролизе (см. [1]).

постоянства редоксипотенциала. В качестве стандартного электрода применяется каломельный полуэлемент с небольшим сопротивлением (сосуд с большой поверхностью ртути).

От чувствительности зеркального гальванометра зависит точность поддержания потенциала в электролитической ячейке. Для того чтобы подавать восстановитель в требуемом количестве, в гальванометре можно поставить ограничитель, т. е. чтобы зеркальце гальванометра могло стоять в среднем положении и поворачиваться только в одну сторону. Это необходимо для того, чтобы электромагнит поднимал шарик только при недостатке восстановителя в реакционной среде. Если не поставить этого ограничителя, то электромагнит будет поднимать шарик при недостатке восстановителя и при избытке его.

Вышеописанный путь несколько неудобен тем, что приходится переделывать прецизионный прибор — зеркальный гальванометр. Это неудобство можно устранить, если использовать интересную схему с поляризованным реле, предложенную Н. Г. Алексеевым и В. А. Прохоровым [2], которая реагирует на проход зайчика только в одну сторону.

Для подачи восстановителя (или окислителя) в реакционный сосуд служит подающее устройство, состоящее из двух бюреток с кранами. В одну из них заливается окислитель, в другую — восстановитель. Бюретка, в которой находится восстановитель, имеет несколько выше крана пришлифованное сужение, в котором помещается стеклянный шарик, переходящий в цилиндр с впаянным железным сердечником.

В зависимости от потенциала Pt-электрода этот шарик лежит на шлифе; тогда восстановитель не подается в реакционный сосуд. Когда реле срабатывает и шарик посредством электромагнита поднимается, восстановитель будет поступать в реакционный сосуд в необходимом количестве. Электромагнит может поднять шарик только тогда, когда зайчик от зеркального гальванометра не будет попадать на фотоэлемент. Задаваясь определенным потенциалом при помощи потенциометра A на электролитической ячейке, подают в последнюю непрерывной тонкой струйкой из вспомогательной бюретки окислитель, а из второй бюретки P — восстановитель. Если восстановитель в реакионной среде будет в некотором избытке, потенциал изменится и фотореле сработает: шарик опустится на шлиф, и подача восстановителя прекратится; при недостатке восстановителя фотореле сработает, и шарик поднимется — восстановитель опять будет подаваться в ячейку. Таким образом можно провести всю реакцию при одном потенциале. Кроме того, следя за количеством поступающего восстановителя во времени, можно проследить весь ход реакции, проходящей в реакционном сосуде.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
25.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Делехей, Новые приборы и методы в электрохимии, Москва, 1957.
2. Н. Г. Алексеев и В. А. Прохоров, Журн. физ. химии, 30, 1144, 1956.

AN APPARATUS FOR THE AUTOMATIC STABILIZATION OF REDOX POTENTIALS — REDOXYSTAT

S. V. Gorbachev **and** ***I. V. Kudryashova*** *(Moscow)*

Summary

A schematic diagram is presented of an apparatus for the automatic stabilization of redox potentials.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МАЛОЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

С. И. Скляренко, Б. И. Маркин и Л. Б. Беляева

Точное определение давления насыщенного пара веществ представляет не только научный, но и практический интерес для технических целей и технических расчетов. Методы измерения давления пара легколетучих веществ общеизвестны. Эти методы достаточно просты и обеспечивают необходимую точность. Значительно большие трудности связаны с измерением давления пара труднолетучих веществ. Среди других методов, предложенных для этой цели, особый интерес привлекает метод эффузии [1]. Этот метод основан на истечении (эффузии) газа через маленькое отверстие, сделанное в стенке сосуда, содержащего исследуемое вещество. Было показано, что если эффузия газа происходит через отверстие очень малого диаметра, при разности давлений внутри сосуда и вне его, равной $p - p'$, то общая масса A газа, вытекающего в секунду из сосуда, будет равна

$$A = (p - p')\, s \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \qquad (1)$$

где A выражено в граммах, p — давление в динах на *см*²; s — площадь отверстия, через которое происходит эффузия в *см*²; M — молекулярный вес исследуемого вещества; R — газовая постоянная, равная $8{,}31 \cdot 10^7$ *эрг/моль градус*; T — абсолютная температура, при которой происходит эффузия газа. Если истечение пара вещества из сосуда происходит в высоком вакууме (p' порядка 10^{-6} *мм* рт. ст.) и давление насыщенного пара p относительно велико, то величиной p' можно пренебречь, и тогда формула (1) принимает вид:

$$A = ps \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \qquad (2)$$

Если за время τ сек. испарилось из сосуда a граммов вещества, то $A = a/\tau$, и формулу (2) можно переписать в виде

$$p = \frac{a}{\tau s} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \qquad (3)$$

Подставляя значения π и R в формулу (3), получаем расчетную формулу для давления насыщенного пара при температуре T в динах на *см*²:

$$p = \frac{a \cdot 10^4}{\tau s} \sqrt{\frac{5{,}2235T}{M}}. \qquad (4)$$

Для пересчета величины давления в *мм* рт. ст. получаем

$$p_{(мм)} \frac{p \cdot 760}{1{,}013 \cdot 10^6}. \qquad (5)$$

Методом эффузии пользовался в своих работах ряд авторов, в том числе Сван и Мек [2] и Зильберман-Грановская [3]. Эти авторы определяли убыль веса исследуемого вещества путем взвешивания сосуда до и после опыта на микровесах.

Увеличение точности определения убыли вещества при эффузии паров в вакууме должно увеличить точность метода в целом. Очевидно, что непосредственное определение убыли веса вещества в вакууме без извлечения сосуда из системы дает возможность более точно определять давление насыщенного пара исследуемого вещества. Убыль веса вещества при испарении его в вакууме может быть сравнительно легко определена при помощи кварцевых весов с применением катетометра, снабженного окуляр-микрометром. Этот метод дает возможность одновременно предварительно тщательно очистить вещество в вакууме и измерить убыль веса, начиная с любого времени после начала опыта, независимо от того, сколько времени идет эффузия. Кроме того, при пользовании таким вариантом метода эффузии представляется возможным повторять опыт, не меняя условий, при которых он производится. Практически опыт можно повторять до тех пор, пока все исследуемое вещество, имеющееся в сосуде, не испарится.

Экспериментальная часть

Описание установки. Измерение давления насыщенного пара при разных температурах методом эффузии производилось нами в приборе, схема которого изображена на рис. 1.

Стеклянная трубка с кварцевыми весами *1* впаивалась в рубашку *2*, по которой циркулировала термостатирующая жидкость из термостата ТС-15. Для контроля температуры в рубашку прибора вставлялся термометр с делениями 0,1° С. Исследуемое вещество помещалось в тонкостенную стеклянную ампулу *3* весом до 0,2 *г*. Ампула закрывалась тонкой платиновой фольгой толщиной 30 μ, в которой предварительно проделывалось маленькое отверстие при помощи тонкой стальной иглы. После изготовления отверстия диаметр его измерялся при помощи отсчетного микроскопа с точностью до 1 μ.

Приклеивание платиновой фольги к горлышку ампулы представляет некоторые трудности. Было испытано несколько веществ для приклеивания фольги. Из испытанных веществ оказались вполне пригодными для указанной цели хлористое серебро, спиртовый раствор шеллака, сплав пчелиного воска с канифолью (1 : 1).

Для выяснения вопроса, будут ли примененные припои испаряться в вакууме при температуре опыта, было проведено испытание пустой ампулы с платиновой пластинкой, приклеенной различными припоями. Опыт проводился при разных температурах в течение 6—8 час. Вес ампулы за время опыта не изменялся. Это свидетельствует о том, что давление пара рекомендованных нами припоев очень мало, и они пригодны для приклейки мембраны. Качество приклейки контролировалось отдельными опытами, в результате которых была показана полная герметичность ампулы, закрытой платиновой фольгой.

Для проведения опыта ампула с веществом подвешивалась на кварцевой спирали, предварительно проградуированной при помощи разновеса, имеющего гирьки до 1 *мг*. Наблюдение за изменением длины спирали при нагрузке производилось при помощи окуляр-микрометра. Окуляр-микрометр был прикреплен к катетометру, снабженному микроскопом. Общий вес ампулы с исследуемым веществом и припаянной платиновой фольгой не превышал 400 *мг*.

Спираль вместе с подвешенной к ней ампулой помещалась в трубу диаметром 40 *мм* и подвешивалась на крючок, припаянный к пришлифованной пробке (рис. 1). Пробка была снабжена ртутным затвором, который обеспечивал герметичность прибора.

Труба, в которой помещались кварцевые весы, соединялась с высоковакуумной установкой через ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Высокий вакуум получался при помощи обычного форвакуумного масляного насоса и металлического трехступенчатого ртутного насоса. Давление в системе измерялось манометром Мак-Леода.

Рис. 1. Схема прибора для измерения давления насыщенного пара методом эффузии

Количество испарившегося за определенное время вещества определялось по изменению длины кварцевой спирали, уменьшавшейся по мере улетучивания вещества. Время измерялось секундомером. Расчет давления пара вещества в *мм* рт. ст. при данной температуре производился по формулам (4) и (5) (см. выше)

Здесь уместно отметить одно важное обстоятельство, которое необходимо учитывать при измерении давления насыщенного пара веществ динамическими методами. В процессе испарения температура поверхностного слоя вещества несколько снижается. Важно установить истинную температуру поверхностного слоя исследуемого вещества в ампуле во время процесса эффузии. Для выяснения этого вопроса были проведены опыты на несколько видоизмененном приборе. Опыты проводились с целью измерения температуры поверхностного слоя нафталина и фенола, испаряющихся в тех же условиях, в каких испарялись эти вещества при наших исследованиях. Проведенные при различных температурах опыты с нафталином показали, что во всех случаях во время эффузии в вакууме температура поверхностного слоя вещества снижается на 0,5° по сравнению с температурой, которая фиксируется в рубашке прибора. Опыты с фенолом показали, что при температуре до 30° снижение температуры поверхностного слоя тоже равно 0,5°, а при температуре в термостате, равной 34,5°, отличающейся на 6,5° от температуры плавления фенола, это снижение достигает уже 1,5°. Полученные опытные данные дают возможность ввести соответствующую поправку на температуру при расчете давления насыщенного пара исследуемого вещества.

Определение давления насыщенного пара нафталина. Нафталин очищался возгонкой. Температура плавления его была 80°, что отвечает табличным данным. Для опытов с нафталином применялась предварительно отградуированная кварцевая спираль. Нагрузка в 1 *мг* вызывала изменение длины спирали на 48,6 делений окуляр-микрометра. Опыты производились с двумя ампулами. Отверстие в пла-

тиновой фольге имело площадь $6{,}08\cdot10^{-5}$ *см*^{2} в первом случае и $6{,}38\cdot10^{-4}$ *см*^{2} — во втором. Общий вес каждой из ампул с веществом был ~350 *мг*. Давление пара измерялось при 20, 25, 30 и 35° С.

На рис. 2 сопоставлены наши данные по давлению пара нафталина с имеющимися в литературе [3, 7—9].

Из приведенного рисунка видно, что данные, полученные разными авторами, довольно значительно отличаются друг от друга при низких температурах и почти совпадают при 35°. Полученные нами данные лежат преимущественно между значениями других авторов. Как видно из рис. 2, найденные нами значения давления пара нафталина хорошо ложатся на прямую:

$$\lg p = -\frac{3444}{T} + 10{,}516,$$

где T — абсолютная температура.

Пользуясь графиком зависимости давления пара от температуры, можно найти значения теплоты испарения нафталина. В литературе приводятся значения теплоты испарения нафталина, чрезвычайно отличные друг от друга. Так, например, дают значения: 9,57 *ккал/моль* [4], 9,7 *ккал/моль* [5], 18, 28 *ккал/моль* [6], 19,6 *ккал/моль* (20° С) [2].

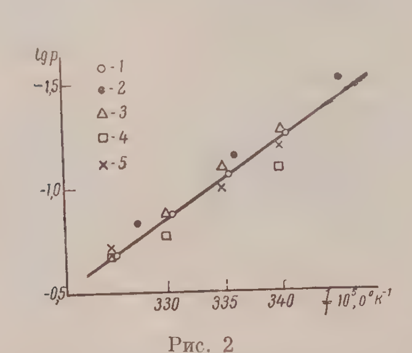


Рис. 2

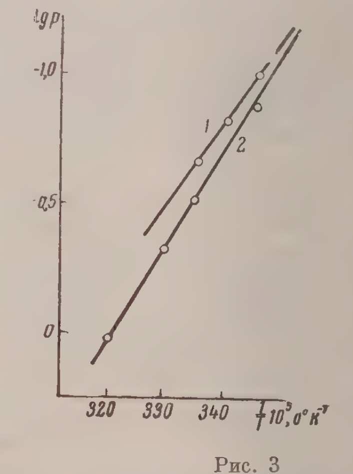


Рис. 3

Рис. 2. Давление насыщенного пара нафталина в зависимости от температуры, полученное различными авторами: *1*— наши данные, *2*— данные [3], *3* — данные [4], *4* —данные [8], *5* — данные [9]

Рис. 3. Давление насыщенного пара йода в зависимости от температуры, полученное *1* — нами и *2* — Бакстером [11]

Вычисленная из наших экспериментальных данных теплота испарения нафталина равна 15,72 *ккал/моль*. Рассчитанное нами значение теплоты испарения по данным [3] равно 15,42 *ккал/моль*, а по данным [7] 16, 40 *ккал/моль*. Анализируя методы измерения давлений насыщенного пара нафталина, которые применялись указанными авторами, мы склонны считать, что полученные нами данные более достоверны.

Определение давления насыщенного пара йода. Для измерения давления насыщенного пара йода брался реактив марки «Мерк». Техника измерений была такой же, как при измерении давления насыщенного пара нафталина; опыты проводились при 15, 20 и 25°С. Для измерений использовалась спираль, чувствительность которой была 47,0 делений окуляр-микрометра на 1 *мг*. Отверстие в платиновой фольге имело площадь $4{,}08\cdot10^{-4}$ *см*^{2}. Для сравнения был проделан опыт с другой спиралью, чувствительность которой была 48,6 делений окуляр-микрометра на 1 *мг*. Площадь отверстия в платиновой фольге в этом случае была несколько меньше и равнялась $7{,}36\cdot10^{-5}$ *см*^{2}. Эти измерения были сделаны при 20°. Общий вес ампулы с йодом был 350 *мг*. Результаты измерений представлены на рис. 3.

При расчете давления пара йода, так же как и при работе с нафталином, вводилась поправка на температуру поверхностного слоя в 0,5° (см. выше).

Давление насыщенного пара йода при температурах выше 25° измерялось в нашей лаборатории при помощи мембранного манометра [10]. Полученные двумя различными методами значения давления пара йода находятся в полном согласии друг с другом. В литературе имеются данные по давлению пара йода [11, 12], которые были получены методом уноса. Для сравнения эти данные приводятся на рис. 3, из которого видно, что наши данные имеют более низкие значения давления пара йода. Метод уноса обычно дает несколько повышенные значения, что, по-видимому, имеет место и в дан-

ных работах указанных авторов. Из полученных экспериментальных данных было найдено уравнение прямой:

$$\lg p = -\frac{2843}{T} + 8{,}884.$$

Рассчитанная теплота возгонки йода равна 13,01 *ккал/моль*. Полученное нами уравнение прямой по данным [11, 12] в области температур 15—20° имеет вид

$$\lg p = -\frac{2975}{T} + 8{,}590.$$

Теплота возгонки йода по этим данным получается равной 13,62 *ккал/моль*.

Определение давления насыщенного пара нитробензола. Для измерений брался нитробензол марки «Мерк» (жидкость с определенным коэффициентом преломления с n_D^{20} 1,552). По табличным данным n_D^{20} 1,5529. Опыты с нитробензолом проводились так же, как опыты с нафталином и йодом. Спираль

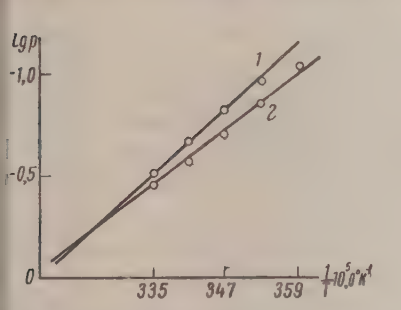


Рис. 4. Давление насыщенного пара нитробензола в зависимости от температуры, полученное *1* — нами и *2* — Брукнером [14]

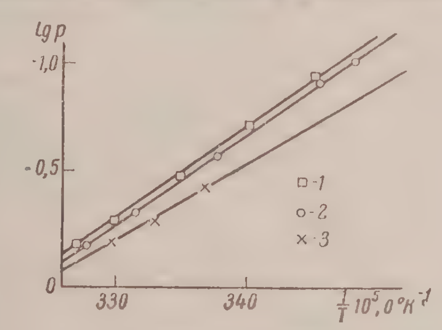


Рис. 5. Давление насыщенного пара фенола в зависимости от температуры, полученное различными авторами: *1* — наши данные, *2* — данные [16], *3* — данные [17]

имела чувствительность 54,0 деления окуляр-микрометра на 1 *мг*. Опыты проводились с двумя ампулами с площадью отверстий в платиновой фольге $3{,}80 \cdot 10^{-4}$ и $2{,}49 \cdot 10^{-4}$ *см*². Мембраны к ампуле приклеивались хлористым серебром и шеллаком.

Измерения производились при 10, 15, 20, 25 и 30° С. При расчете давления пара учитывалась температура поверхностного слоя испаряющегося вещества, которая была на 0,5° ниже температуры термостата.

Полученные нами данные сопоставлены на рис. 4. с данными [13, 14].

Найденная нами зависимость давления пара от температуры имеет вид:

$$\lg p = -\frac{2741}{T} + 8{,}680.$$

Вычисленное значение теплоты испарения нитробензола равно 12,54 *ккал/моль*.

По данным Брукнера уравнение прямой имеет вид:

$$\lg p = -\frac{2216}{T} + 6{,}969.$$

Найденное значение теплоты испарения нитробензола по данным Брукнера 10,14 *ккал/моль*. Кроме того, в литературе приводится величина 11,67 *ккал/моль* [15], что удовлетворительно согласуется с полученным нами значением теплоты испарения.

Определение давления насыщенного пара фенола. При определении давления насыщенного пара фенола применялась мембрана с площадью отверстия, равной $3{,}04 \cdot 10^{-4}$ *см*². Фенол (температура плавления 41°) предварительно дважды возгонялся и в расплавленном виде загружался в ампулу, которая тут же закрывалась платиновой пластинкой с отверстием. Пластинка приклеивалась шеллаком. До опыта ампула сохранялась в темноте, в вакуум-эксикаторе, с хлористым кальцием.

Перед началом измерений ампула с фенолом выдерживалась в вакууме в течение 5 час при 45°. В каждом опыте применялся контрольный термометр для определения истинной температуры поверхности испаряющегося фенола.

Полученные данные по давлению насыщенного пара фенола представлены на рис. 5. Из графика была найдена следующая зависимость давления пара от температуры:

$$\lg p = -\frac{3560}{T} + 11,448.$$

Вычисленная теплота возгонки фенола равнялась 16,29 *ккал/моль*. Балсон с сотрудниками, измеряя давление пара фенола иным методом [16], получил данные, хорошо согласующиеся с нашими (рис. 5). На основании этих данных он дает следующую зависимость:

$$\lg p = -\frac{3540}{T} + 11,421.$$

Найденная этим автором теплота возгонки равна 16,20 *ккал/моль*.

Следует отметить, что в литературе имеются данные по давлению пара, нафталина, полученные методом уноса [17]. Эти экспериментальные данные также приведены на рис. 5. Они сильно отклоняются как от наших данных, так и от данных [16], причем отклонения увеличиваются с понижением температуры. Это обстоятельство, по-видимому, обусловлено погрешностью метода уноса.

Рассчитанное нами по данным [17] значение теплоты возгонки равно 13,58 *ккал/моль*.

Давление насыщенного пара фенола, по данным Балсона, полученным методом отрыва стеклянной пластинки под давлением паров фенола при испарении его в вакууме, близко совпадает с нашими значениями.

О п р е д е л е н и е д а в л е н и я н а с ы щ е н н о г о п а р а о р т о н и т р о ф е н о л а. Определение давления пара ортонитрофенола проводилось с мембранами, площадь отверстий которых равнялась $1,86 \cdot 10^{-4}$ в первом случае и $2,43 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2} во втором случае. Химически чистый ортонитрофенол дополнительно очищался перекристаллизацией из воды. Были получены светло-желтые игольчатые кристаллы с температурой плавления 45° (табличная температура плавления 45°). Измерения давления пара проводились как для твердого, так и для жидкого ортонитрофенола.

Рис. 6. Давление насыщенного пара ортонитрофенола в зависимости от температуры

Полученные данные изображены на рис. 6. Из рисунка видно, что линия, характеризующая зависимость логарифма давления пара от величины обратной абсолютной температуры, имеет излом в точке плавления ортонитрофенола.

Соответственно мы получили два уравнения — первое для твердого, а второе для жидкого вещества:

$$\lg p_{\text{тв}} = -\frac{4446}{T} + 13,867, \qquad \lg p_{\text{ж}} = -\frac{2123}{T} + 6,567.$$

Если из приведенных уравнений подсчитать давление пара при 45° (точка плавления), то вычисленные значения практически совпадают. Вычисленное нами значение теплоты возгонки равно 20,35 *ккал/моль* и теплоты испарения 9,72 *ккал/моль*.

Выводы

1. Сконструирована установка для измерения давления насыщенного пара труднолетучих веществ по методу эффузии с применением кварцевых весов.

2. Измерены давления насыщенного пара нафталина, йода, нитробензола, фенола и ортонитрофенола при разных температурах.

Поступила
25.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. K n u d s e n, Ann. Physik, 29, 179, 1910.
2. S w a n, M a c k. J. Amer. Chem. Soc., 47, 2113, 1925.
3. З и л ь б е р м а н-Г р а н о в с к а я, Ж. физ. химии, 14, 759, 1940.
4. L a n d o l t - B ö r n s t e i n, Phys. chem. Tabellen, 2, 1371; 1927.
5. L a n d o l t - B ö r n s t e i n, Phys. chem. Tabellen, 2, 1484, 1923.
6. L a n d o l t - B ö r n s t e i n, Phys. chem. Tabellen, 2, 1493, 1931.
7. L a n d o l t - B ö r n s t e i n, Phys. chem. Tabellen, 2,, 1371, 1923.
8. B a r c k e r, Z. phys. Chem., 71, 243, 1910.

. Allen, J. Chem. Soc., **77**, 412, 1910.
. С. И. Скляренко, Б. И. Маркин, Ю. У. Самсон, Ж. физ. химии, **32**, 692, 1958.
. Baxter, Hickey and Holmes, J. Amer. Chem. Soc., **29**, 127, 1907.
. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, **2**, 1335, 1923.
. Landolt-Börnstein. Phys. chem. Tabellen, **3**, 2462, 1936.
. Brücner, Z. anorgan. Chem., **199**, 91, 1931.
. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, **3**, 2734, 1936.
. Balson, Denbuch and Adam, Trans. Faraday Soc., **76**, 42, 1947.
. Баранаев, Ж. физ. химии **14**, 3, 405, 1940.

ETERMINATION OF THE SATURATED VAPOR PRESSURE OF LOW VOLATILE SUBSTANCES

S. I. Sklyarenko*, *B. I. Markin* and *L. B. Belyaeva *(Moscow)*

Summary

An apparatus has been devised for measuring the saturated vapor pressure of sub-ances of low volatility by the effusion method, using a quartz balance.

The saturated vapor pressures have been measured of naphthalene, iodine, nitro-nzene, phenol and *o*-nitrophenol at different temperatures.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ТЕХНИКА ПРЕПАРИРОВАНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОРИСТЫХ И ПОРОШКООБРАЗНЫХ ТЕЛ МЕТОДОМ РЕПЛИК

Е. А. Леонтьев и В. М. Лукьянович

В течение последних лет технические возможности электронной микроскопии значительно расширились. Появились электронные микроскопы с разрешающей способностью в 10—15 Å. Это не является пределом и есть основания считать, что в недалеком будущем исследователи будут располагать приборами с разрешением в несколько ангстрем. Усовершенствование осветительной системы микроскопов позволило получать дифракционные картины с участков размером около 1 μ^2, что дает возможность сочетать электронно-микроскопические и электронографические исследования избранных участков объекта. Разработаны также приспособления для нагревания микроскопических объектов до 1000° и для охлаждения вплоть до температуры жидкого азота, причем эти операции проводятся в самом приборе. Замораживание препаратов позволило, в частности, получить фотографии микрокристаллов льда, поверхности ртути, тонких срезов целлюлозы [1].

Однако открывающиеся возможности электронной микроскопии пока используются в незначительной степени в основном из-за трудностей в препарировании объектов. Одной из основных особенностей электронной микроскопии как метода исследования является отсутствие универсальных способов приготовления препаратов. Если учесть все разновидности метода реплик, то можно насчитать много десятков способов препарирования, причем не всегда заранее известно, какой из них в данном конкретном случае наиболее целесообразно применить. Поэтому для развития электронной микроскопии методическая сторона работы приобрела особо важное значение, и обычно успех исследования в целом определяется тем, в какой степени экспериментатор владеет техникой препарирования.

Одним из основных и наиболее сложных методов в электронной микроскопии является метод реплик, когда исследуются отпечатки с поверхности объекта. Этот метод получил широкое распространение в первую очередь для исследования поверхности массивных непрозрачных для электронных лучей объектов, например металлов. Кроме того, в ряде случаев реплики после оттенения нередко позволяют получить лучшее разрешение и более устойчивы к действию электронного облучения.

Метод реплик наиболее перспективен для исследования пористых тел, так как позволяет наблюдать неразрушенную структуру. Однако отделение отпечатков от развитой поверхности пористых тел представляет сложную методическую задачу, и, вероятно, в связи с этим реплики мало применялись для исследования сорбентов и катализаторов. Нами в течение последних лет методом реплик была изучена структура ряда пористых тел, и были разработаны или уточнены некоторые методические приемы, позволившие упростить и в известной степени стандартизовать препарирование. Основные сведения по получению реплик имеются в литературе [2] и здесь мы остановились только на предложенных нами изменениях. Описанные ниже приемы применимы и при получении реплик с непористых тел, для которых препарирование проще.

Реплики с пористых тел

Подбор и нанесение реплик. Общими требованиями к репликам являются точное воспроизведение исходной поверхности при отсутствии собственной структуры, а также механическая и термическая прочность пленок. Если возможно, следует применять одноступенчатые реплики, которые более точны и проще в изготовлении.

Обычно необходимым условием применения одноступенчатых реплик является возможность растворения объекта в растворителе, не действующем на пленку, так как только таким образом удается отделить реплику от пористого тела. Реплики следует получать со свежей поверхности скола образцов.

Одноступенчатые реплики могут быть получены либо путем термического распыления, например углерода, либо при помощи пленкообразующих растворов. Наилучшие результаты дают углеродные реплики, полученные по способу Бредли [3]: испарение углерода производится в течение 10—15 сек. из места контакта двух спектрально чистых графитовых стержней, накаливаемых током силой около 20 А при напряжении 2V. При этом получается близкий к атомарному пучок, позволяющий наиболее точно воспроизвести исходный рельеф. Этот способ нашел себе широкое применение в лабора-

гориях, и его можно рассматривать как наиболее приближающийся к универсальному способу получения реплик.

Удовлетворительные результаты получаются при применении коллодиевых реплик. Кусочек образца размером 4—5 *мм*, по возможности пластинчатой формы, помещают на фильтровальную бумагу и на него наносят каплю 0,01%-ного раствора медицинского коллодия в амилацетате. Избыток раствора отсасывают фильтровальной бумагой так, чтобы поверхность казалась влажной. В этих условиях происходит как бы фильтрование раствора: растворитель просачивается через адсорбент, а на поверхности образца формируется коллодиевая пленка. Перед растворением образец высушивают при комнатной температуре до исчезновения запаха растворителя. По нашим данным способ позволяет получить разрешение лучше 100 Å, тогда как для непористых тел, по литературным данным, разрешение получается не выше 100 Å. Это расхождение, вероятно, объясняется менее благоприятными условиями образования реплики в последнем случае, когда формирование пленки начинается в верхнем слое раствора за счет только испарения растворителя и детали структуры на отпечатке могут сглаживаться.

Если не удается подобрать растворитель для растворения образца, то приходится прибегать к двухступенчатому методу: вначале на образце формируют сравнительно толстый промежуточный отпечаток, который отделяют механически или электролитически, затем с него получают окончательную реплику. Здесь пригоден известный полистирол-кварцевый метод [2], который, однако, является трудоемким. Вместо полистирола мы с успехом применяли коллодий. Рассмотрим в качестве примера получение промежуточного отпечатка с активного угля — сорбента, исследование которого представляет значительные трудности ввиду его хрупкости, сильно развитой пористости и часто малых размеров зерен.

Несколько зерен угля помещают между двумя кусочками полиэтилена в прессформу, применяемую для получения полистироловых отпечатков, и при 115—120° прилагают давление около 50 *кг/см²*. Прессформу охлаждают, не снижая давления. Полиэтиленовый блок разрезают так, чтобы плоскость среза проходила через запрессованные зерна угля. Полиэтилен не проникает в глубь зерен, и последующее получение отпечатка облегчается благодаря слабой адгезии коллодиевой пленки к полиэтилену. Затем на поверхность среза активного угля наносят каплю 1%-ного раствора коллодия в амилацетате и спустя 2 часа — каплю 5%-ного раствора. После ее высыхания также по каплям наносят концентрированный раствор коллодия до тех пор, пока не образуется видимая пленка толщиной около 0,3 *мм*, которую отделяют от угля при помощи пинцета. Нанесение и отделение пленки производят несколько раз до получения чистого отпечатка, без приставших частиц угля. Достаточно крупные зерна угля (4—5 *мм*) лучше не запрессовать в полиэтилен и отделение коллодиевого отпечатка осуществлять более успешно электролитическим путем в разбавленном растворе соляной кислоты т. к.—выделяющийся на угле (катоде) водород отслаивает отпечаток, и он легко снимается пинцетом. После промывания отпечатка с него обычным способом получают углеродную, кварцевую или бериллиевую реплики.

Отделение и обработка реплик. При растворении образцов или промежуточных отпечатков с них (в двухступенчатом методе), при промывании реплик и т. д., сами реплики, представляющие собой очень тонкие пленки, нередко теряются в жидкости, скручиваются или рвутся. Этих трудностей в значительной степени можно избежать, применяя следующие приемы и приспособления.

1. Для отделения одноступенчатых реплик с поверхности силикагелей, титаногелей, пористых стекол и т. п. образцы следует растворять в разбавленном растворе HF. Образец помещают внутрь петли диаметром 6—8 *мм*, согнутой из миллиметровой золотой проволоки, которая касается поверхности кислоты (рис. 1). После растворения образца пленка остается плавать на поверхности жидкости, ограниченной петлей. Для промывания реплики петлю поднимают вверх вместе с тонкой пленкой жидкости, которая удерживает реплику, а затем опускают до соприкосновения с чистой жидкостью. Операцию можно многократно повторять без риска потерять или испортить пленку. Для вылавливания реплики петлю опускают на поверхность воды, на реплику накладывают кусочек сетки, и петлю погружают в воду. Остающуюся плавать сетку при помощи пинцета помещают на фильтровальную бумагу репликой вверх. Описанный прием особенно удобен при работе с углеродными и кварцевыми репликами, которые с трудом различимы глазом при вылавливании их в объеме растворителя, что практиковалось ранее. Прием, естественно, пригоден и в случае применения других растворителей, обладающих достаточным поверхностным натяжением.

2. Иногда при растворении образца реплики, в особенности углеродные, разрываются на мелкие части. Тогда предварительно их укрепляют путем нанесения парафиновых или пластмассовых слоев [4]. Мы с успехом применяли следующий прием. На пластинку из тефлона наносят слой концентрированного раствора коллодия и на него накладывают образец той стороной, где находится реплика. После затвердевания коллодия, растворения образца в соответствующем растворителе, промывания и высушивания на приклеенную к коллодию углеродную реплику из теплого водного раствора наносят слой желатины толщиной 0,1—0,3 *мм*. Затем следует растворение коллодия в ацетоне и, наконец, отделение реплики от желатины путем растворения последней в горячей воде при помощи устройства с петлей. В двухступенчатом методе для устра-

нения скручивания реплик при отделении их от промежуточного отпечатка реплики следует также укреплять при помощи желатины.

Применение желатины в качестве укрепляющего слоя удобно потому, что наиболее ответственные операции — окончательное отделение реплики и ее вылавливание — проводятся на поверхности воды при помощи описанного устройства.

3. Выловленные из воды на сетку реплики, в особенности кварцевые и металлические, часто разрываются при высыхании из-за большого поверхностного натяжения воды. Для предотвращения разрыва на влажные реплики следует последовательно нанести капли спирта и эфира, отсасывая избыток жидкости полоской фильтровальной бумаги. Чистые углеродные реплики не смачиваются водой, но оттененные металлом уже требуют принятия описанных мер предосторожности.

Другая причина разрыва реплик заключается в неровной поверхности плетеных сеток. Поэтому для вылавливания реплик следует применять либо хорошо прокатанные, либо, еще лучше, плоские сетки. Последние нетрудно изготовить следующим образом. На пластинку из органического стекла в вакууме напыляют слой серебра, на который затем наносят отсеянный порошок канифоли. Размеры частиц соответствуют размерам ячеек сетки. Над пластинкой проводят пламенем горелки до расплавления частиц,

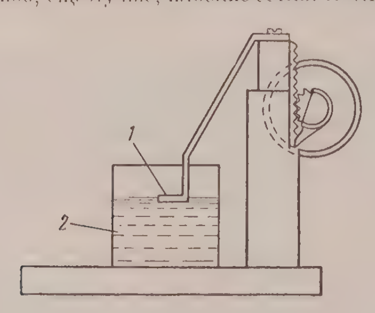


Рис. 1

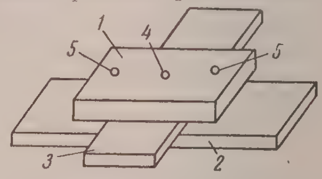


Рис. 2

Рис. 1. Устройство для вылавливания реплик: *1* — петля из золотой проволоки; *2* — растворитель

Рис. 2. Приспособление для вырезания кружков сетки с репликами: *1*, *2*, *3* — пластинки из плексигласа; *4* — отверстие для керна и пробойника; *5* — винты

Остывшие капли канифоли в виде полусфер прочно пристают к посеребренной пластинке. Пластинку помещают в электролитическую ванну и на слой серебра высаживают осадок меди толщиной 0,05—0,08 *мм*. Медную фольгу легко отделяют от плексигласа и промывают в ацетоне. В результате получают медную сетку с круглыми ячейками, посеребренная сторона которой является зеркально гладкой.

4. Реплики удобно вылавливать на сравнительно большие куски сетки и, после просмотра в оптическом микроскопе, вырезать наиболее подходящие участки. Для этой цели нами было разработано простое приспособление из плексигласа (рис. 2). Между пластинками *1* и *2* при помощи двух винтов зажата пластинка *3*. В середине пластинки *1* просверлено отверстие *4*, в которое могут плотно входить керн и пробойник. Процесс вырезания состоит из следующих операций. Через отверстие *4* на пластинке *3* керном наносят метку, приспособление укрепляют на объектном столике микроскопа и метку приводят в центр поля зрения. В зазор между пластинками *1* и *2* пинцетом вставляют сетку с репликой и выбранный участок совмещают с меткой. Затем через отверстие *4* пробойником вырезают кружок сетки с репликой, причем выбранный участок находится в центре сетки.

Дополнительные рекомендации. При выборе варианта получения реплик следует учитывать характер пористой структуры объектов. Электронно-микроскопические исследования наглядно показали, что пористые тела можно разделить на глобулярные, т. е. образованные соприкасающимися частицами, и губчатые, возникшие в результате процессов травления [5]. В случае плотной упаковки частиц в глобулярных телах (силикагели, алюмосиликатные катализаторы и т. п.) поверхность скола последних является сравнительно гладкой, и здесь пригодны все описанные способы. Тела с рыхлой упаковкой частиц (например, аэросиликагели) обладают слабой механической прочностью, и для их изучения наиболее пригодны углеродные реплики, причем напыление углерода следует производить под большим углом (около 45°) к поверхности скола с двух противоположных направлений. Губчатые тела (активные угли, пористые стекла) имеют глубокие разветвленные поры, и для их воспроизведения следует применять пленкообразующие растворы.

Структура глобулярных тел передается более точно в том случае, если на объект вначале наносят оттеняющий металл (наример, платину), а затем уже реплику. Неудобство этого способа состоит в том, что при применении углеродных реплик их приходится укреплять при растворении образца, так как наличие металла лишает углеродные пленки гидрофобных свойств. В случае губчатых тел целесообразно оттенять промежуточный отпечаток или готовую реплику ввиду того, что пучок термически распыляемого металла не может проникнуть в глубь структуры исходного тела.

Реплики с порошков

За последние годы были разработаны методы, позволяющие получать реплики с частиц размером вплоть до нескольких микрон. Это дает возможность не ограничиваться изучением контуров таких частиц, а также получать сведения об их поверхностном рельефе. Описаны методы получения углеродной реплики путем карбонизации пленки из органического вещества непосредственно в электронном микроскопе [6], коллодиевых реплик с порошков, не растворимых в воде [7].

Мы применяли следующие способы препарирования в зависимоси от растворимости порошков. Растворимые в воде порошки наносят на стеклянную пластинку, покрытую тонким слоем 5%-ного раствора коллодия. Наблюдая в бинокулярную лупу, условия подбирают так, чтобы частицы смачивались раствором на $^1/_3$—$^1/_2$ их высоты. После застывания коллодия порошок растворяют в воде и с коллодиевого отпечатка получают углеродную или кварцевую реплику. Можно добиться образования тонкого коллодиевого отпечатка и, после оттенения, использовать его в качестве реплики.

Для исследования порошков, не растворимых в воде, но растворимых в другом растворителе, рационально применять одноступенчатые углеродные реплики. На стеклянной пластинке формируют пленку из желатины или поливинилового спирта. На пленку наносят тонкий слой порошка, и пластинку выдерживают в парах, нагретой до 60° воды до закрепления частиц в набухающей пленке. После высушивания подложки частицы оттеняют платиной и покрывают углеродной пленкой путем распыления углерода с двух противоположных сторон под углом 45°. Поверх углерода напыляют толстый слой серебра или меди. Затем следует растворение подложки в горячей воде и перенесение укрепленной реплики на поверхность растворителя для растворения объекта. После растворения укрепляющего слоя металла в азотной кислоте реплику промывают в воде и вылавливают на сетку.

Сложнее исследование нерастворимых порошков, так как здесь приходится применять двухступенчатые реплики, и обычно бывает трудно отделить частицы от промежуточного отпечатка. Нам удавалось получать реплики с поверхности частиц размером в несколько микрон следующим образом. Частицы порошка наносят на стеклянную пластинку, покрытую тонким слоем незастывшего коллодия. После затвердевания последнего поверх него формируют толстую пленку путем нанесения больших количеств 10%-ного раствора полистирола в четыреххлористом углероде или поливинилового спирта в воде. Затвердевшую пленку вместе с захваченными частицами механически отделяют от коллодиевого отпечатка. Эту операцию следует проводить несколько раз до полной очистки отпечатка от приставших частиц. Далее с коллодиевого отпечатка получают углеродную или кварцевую реплику обычным путем.

Приведенные в этой статье рекомендации при получении реплик с пористых и порошкообразных тел нельзя считать вполне универсальными — в зависимости от характера пористости, степени дисперсности и химической природы тел следует опытным путем подбирать оптимальные условия препарирования. Для этого необходимо, чтобы экспериментатор обладал известными навыками.

Для контроля, особенно при исследовании новых объектов, следует применять различные варианты приготовления реплик и, по возможности, сочетать их со съемкой на просвет частиц порошков или тонких срезов пористых тел. При исследовании пористых тел с развитым рельефом поверхности для расшифровки снимков мы считаем совершенно необходимым применение стереоскопии.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
28.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Honjo, N. Kitamura, K. Shimaoka, K. Mihama, J. Phys. Soc. Japan, 11, 527, 1956.
2. Электронная микроскопия, под ред. Лебедева, ГИТТЛ, Москва, 1954.
3. D. E. Bradley, Brit. J. Appl., Phys., 5, 65, 1954.
4. H. Pfisterer, Naturvissenschaften, 40, 106, 1953.
5. Е. А. Леонтьев и В. М. Лукьянович, статья в сб. «Методы исследования структуры высокодисперсионных и пористых тел», вып. 2, Изд-во АН СССР, Москва, 1958.
6. E. Koberstein, Monatsh. Chem., 85, 1287, 1954; H. Sitte, Naturwissenschaften, 42, 366, 1955.
7. A. Fukami, J. Electron. Microscopy (Japan), 2, 20, 1954.

PREPARATION TECHNIQUE IN THE ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATIONS OF POROUS BODIES AND POWDERS BY THE REPLICA METHOD

E. A. Leont'ev and *V. M. Lukyanovich* *(Moscow)*

Summary

A general method has been described for obtaining replicas of porous bodies and powders. For soluble specimens a single stage method is recommended, for insoluble ones a two-stage method for obtaining carbon replicas shadowed with platinum.

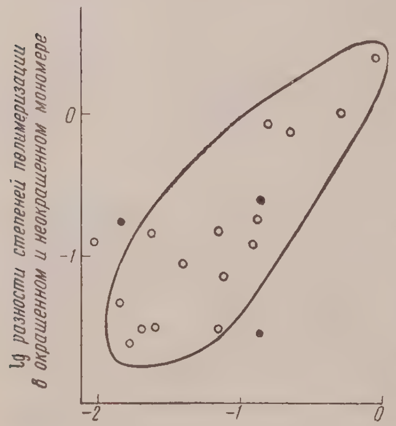
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

К ВОПРОСУ О ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ КРАСИТЕЛЕЙ, ПЕРЕХОДЯЩИХ В БИРАДИКАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ

Г. А. Корсуновский

Полимеризация винильных соединений, инициированная свободными радикалами, является весьма чувствительным методом для обнаружения последних. В частности, работами Остера [1], Юри [2] и А. А. Красновского и А. В. Умрихиной [3] установлено, что свободные радикалы, образующиеся в результате фотореакций ряда красителей, в том числе хлорофилла, с подходящими восстановителями энергично инициируют полимеризацию метилметакрилата.

Подобную фотореакцию наблюдали Коизуми, Ватонабе и Куроде [4] для пинацианола и других красителей этого класса, растворенных в смеси стирола и бутанола. Наблюдавшаяся полимеризация стирола сопровождалась выцветанием красителя, что, по-видимому, было обязано фотореакции последнего со стиролом, так как в одном бутаноле выцветания не наблюдалось. Однако для тетрафенилхлорина цинка, растворенного в чистом стироле, хотя выцветания не наблюдалось, но полимеризация тем не менее происходила, правда, со скоростью, в 10 раз меньшей, чем для вышеперечисленных красителей.



Указанное явление было интерпретировано авторами как перенос энергии от красителя, находящегося в триплетном (бирадикальном) состоянии [5], к стиролу, т. е. краситель являлся истинным физическим сенсибилизатором.

Мы повторили эти опыты, взяв красители фталоцианин магния и фталоцианин цинка, наличие триплетных состояний которых следует из опытов по обратимому кратковременному фотовыцветанию [6], и мономер метилметакрилата, в котором эти пигменты довольно хорошо растворяются.

Опыты проводились в условиях высокого вакуума. Мономер метилметакрилата, очищенный от стабилизатора путем многократного промывания раствором соды и водой и высушенный над прокаленным хлористым кальцием, перегонялся в вакууме в ампулу, содержащую крупинку красителя. В одних случаях перед перегонкой применялось предварительное освещение мономера в вакууме коротковолновым излучением ртутной лампы для связывания инициирующих примесей, в других — перегонка и предварительное освещение не применялись, и краситель растворялся в мономере после его очистки от стабилизатора. Ампулы, содержащие раствор красителя в мономере, длительно откачивались с периодическим замораживанием, отпаивались и освещались светом лампы накаливания через светофильтр, имеющий границу пропускания около 600 mμ, в течение 3 час. Контрольные ампулы с неокрашенным мономером освещались одновременно с первыми. После освещения ампулы вскрывались, и определение количества образовавшегося полимера производилось путем взвешивания сухого остатка после испарения мономера в течение нескольких суток на воздухе или ускоренной сушки в вакууме. Степень полимеризации рассчитывалась как отношение веса полимера к весу мономера, содержащего полимер. Вес растворенного красителя не учитывался, так как он составлял при применявшихся концентрациях (10^{-5} *М*) 2—$5\cdot10^{-2}$ *мг*. Обычный выход полимера составлял 2—40 *мг*, при объеме ампул 3 *мл*.

В результате измерения 18 образцов было установлено, что:

1. Степень полимеризации окрашенных образцов всегда больше, чем неокрашенных.

2. Степень полимеризации в ампулах с окрашенным мономером в большинстве случаев тем выше, чем выше она в ампулах с неокрашенным мономером, освещенных одновременно с первыми. На рисунке представлена зависимость разности степеней поли-

еризации в окрашенном и неокрашенном мономере от степени полимеризации в еокрашенном (черными точками обозначены образцы, у которых была измерена онцентрация красителя). Для удобства на графике взят логарифмический масштаб. Iесмотря на очень большой разброс точек, особенно при малых степенях полимеризации, большинство из них ложится в сравнительно узкую область, очерченную на рафике.

3. Очистка мономера путем многократной перегонки и предварительной фотополиеризации понижает выход полимера как в окрашенном, так и в неокрашенном мономере.

Указанные факты свидетельствуют о том, что наблюдаемая полимеризация обусовлена наличием в мономере каких-то примесей, инициирующих полимеризацию ри поглощении света красителем. Такими примесями могут быть перекисные соединения, образующиеся в мономере, свободном от стабилизатора, под действием атмоферного кислорода. Наличие перекиси в долго стоявшем мономере было обнаружено келезо-роданистым реактивом. Многократная перегонка уменьшала количество перекиси. Очевидно, в присутствии красителя происходит его фотохимическое взаимоействие с перекисью с образованием радикалов, дающих начало полимеризационой цепи. Для проверки этого предположения в трех опытах была измерена оптическая лотность раствора красителя в мономере в максимуме красной полосы поглощеия, до и после освещения, с целью установить, происходит ли выцветание красителя каково соотношение между числом исчезнувших молекул красителя и числом обазовавшихся молекул полимера. Молекулярный вес полимера был определен в Инстиуте высокомолекулярных соединений АН СССР* и оказался равным $1{,}75\cdot10^{6}$. Расчет онцентрации красителя производился, сходя из значений коэффициента поглощеия, определенного В. Б. Евстигнеевым и . А. Красновским [7] для других растворителей, но сравнительно мало меняющеося при переходе от одного к другому.

Краситель	$n_{крас}$	$n_{полим}$
Фталоцианин магния	$2{,}7\cdot10^{14}$	$5{,}1\cdot10^{14}$
То же	$6{,}3\cdot10^{14}$	$1{,}15\cdot10^{15}$
Фталоцианин цинка	$9{,}6\cdot10^{15}$	$3{,}3\cdot10^{15}$

Данные расчета числа молекул красиеля и полимера приведены в таблице.

Таким образом в первых двух опытах для фталоцианина магния) на одну исчезувшую молекулу красителя приходятся риблизительно две молекулы полимера; то означает, что при предполагаемой реакции с перекисью образуются два радикала, ачинающие цепь полимера. В случае фталоцианина цинка часть молекул распаается без инициирования. Следовательно, в случае применяемых нами красителей, о-видимому, не происходит переноса энергии или, правильнее сказать, разрыва войной связи в молекуле мономера при присоединении бирадикала красителя, а меет место необратимое окисление красителя с образованием новых реакционноспообных продуктов.

Приведенное объяснение косвенно подтверждается и тем, что красители, в которых риплетное состояние не выявляется, а именно: фталоцианины железа и кобальта, авали в наших опытах выходы полимера, близкие к полученным для фталоцианина агния.

Возможно, что в работе Коизуми, Ватонабе и Куроде [4] действует тот же механизм, ак как параллельный рост полимеризации с красителем и без него и порядок велиины степени полимеризации совпадают с нашими данными. Более того, в работе Кальвина [5], на которую ссылаются авторы, была показана легкая окисляемость етрафенилхлорина цинка различными окислителями при освещении. Кажущаяся (но епроверенная) неизменность красителя обусловлена малым его расходом для обраования длинных цепей полимера.

В заключение выражаю глубокую благодарность А. Н. Теренину за постоянный нтерес к работе и ценные советы при ее выполнении.

Поступила
24. III. 1958

ЛИТЕРАТУРА

. G. Oster, Photogr. Engng, 4, 173, 1953; J. Polymer Sci., 16, 235, 1955.
2. N. Uri, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5808, 1952.
3. А. А. Красновский и А. В. Умрихина, Докл. АН СССР, 104, 882, 1955.
4. M. Koizumi, A. Watonabe, Z. Kurode, Nature, 175, 770, 1955.
5. M. Calvin, F. M. Huennekens, J. Amer. Chem. Soc., 71, 4024, 1949.
6. А. Н. Теренин, А. В. Карякин, Е. Б. Любомудров, О. Д. Дмитриевский и П. Э. Сушинский, Оптика и спектроскопия, 1, 456, 1956.
7. В. Б. Евстигнеев и А. А. Красновский, Докл. АН СССР, 58, 417, 1947.

* Автор приносит благодарность О. В. Калистову, любезно согласившемуся выполнить измерения.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 8

ХРОНИКА

АКАДЕМИЧЕСКОЕ И МЕЖВУЗОВСКОЕ СОВЕЩАНИЯ ПО ВОПРОСАМ КАТАЛИЗА В АПРЕЛЕ 1958 ГОДА

В апреле этого года состоялись два совещания по катализу: одно из них было созвано Академией наук СССР, а другое имело характер межвузовского совещания и было организовано с целью отразить работы по катализу, ведущиеся в высших учебных заведениях. И на то и на другое совещания было представлено очень большое число докладов (всего около 200).

Число докладов по основным теоретическим проблемам, разумеется, не было столь значительно; на обоих совещаниях обсуждались вопросы теории мультиплетов, теории ансамблей, электронной теории, причем оживленная дискуссия в ряде случаев привела участников к лучшему взаимному пониманию и синтезу некоторых представлений.

Совещание в АН СССР завершилось заседанием семинара Института физической химии, на котором обсуждались некоторые проблемы биокатализа, до настоящего времени лишь с известным трудом пробивающие себе дорогу на конференциях по общим вопросам катализа.

Во вступительном слове на совещании в АН СССР С. З. Рогинский отметил большое значение, которое имеет содружество ученых социалистических стран и взаимное ознакомление с накопленным опытом и достижениями.

В работах этого совещания приняли участие польские ученые: А. Белянский, Г. Дерень, Г. Габер, В. К. Тшебетовский, сделавшие доклады о электропроводности полупроводниковых катализаторов и магнитных свойствах металлических контактов, и А. Краузе, доклад которого касался структуры гетерогенных катализаторов.

Содержательные доклады были представлены китайскими учеными — Го Сьесень, Се Ан-хуей, Гзон Чжен-жу, У Юе, Си Сяо-фан, Чжан Да-юй, Цзен Цзинлин, Чжен Жун, Цзен И-чан.

От Чехословакии присутствовали Я. Я. Коутецкий, известный своими работами в области теории хемосорбции, М. Крауз, К. Кохлефль, В. Багнанд, описавшие свойства фторборатных катализаторов, и В. Данеш, сообщивший о результатах исследования генезиса солевых контактов. Известный немецкий ученый В. Лангенбек (ГДР) выступил с докладом, посвященным смешанным солевым контактам, а также с докладом о катализе комплексными соединениями на семинаре по биокатализу, в котором приняли участие также А. Н. Теренин, А. Е. Браунштейн, А. А. Баландин и Л. А. Николаев.

Часть докладов, представленных на совещании, за недостатком времени не могла подвергнуться широкому обсуждению и должна войти в печатное издание трудов совещания. Доклады обобщающего характера, сделанные представителями крупных каталитических школ — А. А. Баландиным, С. З. Рогинским, Г. К. Боресковым, Г. В. Исагулянц и Ф. Ф. Волькенштейном,— вызвали содержательную и оживленную дискуссию, занявшую значительное место в программе работ Совещания.

Не имея возможности рассмотреть все работы, представленные на Совещании, мы остановимся на оригинальных докладах, посвященных важнейшим проблемам катализа, осветив их в общих чертах.

На Совещании в Академии наук такими проблемами были электронная теория катализа в ее многочисленных аспектах и применениях, мультиплетная теория, катализ на полупроводниках и металлах, кислотно-основной катализ и вопросы цепной теории в катализе.

В докладах Ф. Ф. Волькенштейна и его сотрудников были изложены новые результаты, полученные ими в развитии электронной теории катализа. Так, Ф. Ф. Волькенштейн показал, что донорные или акцепторные функции молекулы на поверхности катализатора существенно зависят не только от природы молекул, но и от характера их связи с поверхностью.

Он указал на значение уровня химического потенциала, положение которого определяет при прочих равных условиях знак и абсолютную величину результирующего электрического заряда на поверхности.

В работах Ш. М. Когана рассмотрены вопросы статистики адсорбированных частиц в электронной теории хемосорбции, а также влияние дисперсности на адсорбцион-

ную способность полупроводников. Ш. М. Коган и В. Б. Сандомирский исследовали возможность использования контактного потенциала полупроводника для обнаруживания зарядовых состояний адсорбированных частиц. Ф. Ф. Волькенштейн и В. Б. Сандомирский изучили влияние внешнего электрического поля на адсорбционную способность полупроводников.

Расчет показал, что электрическое поле может изменить адсорбционную способность полупроводника на величину, которую можно практически измерить.

Явления фотосорбции и фотодесорбции, изучавшиеся школой А. Н. Теренина, а также фотокатализ интерпретируются Ф. Ф. Волькенштейном и Ш. М. Коганом как следствия изменения под влиянием освещения доли «прочно» хемосорбированных частиц на поверхности, подвергающейся действию света.

Ш. М. Коган и В. Б. Сандомирский развили представления, высказанные ранее Ф. Ф. Волькенштейном и В. Л. Бонч-Бруевичем об электронной теории хемосорбции и, учитывая связь поверхностных и объемных электронных свойств, показали возможность истолкования с позиций этой теории изотерм различных типов. Они нашли также связь между дифференциальной теплотой адсорбции и изменением контактного потенциала, вызванным адсорбцией.

Исследование катализа на полупроводниках были представлены в ряде докладов, содержавших интересный экспериментальный материал.

В работе С. В. Крылова, С. З. Рогинского и В. М. Фролова изучались каталитические свойства германия. Авторы пришли к заключению, что несмотря на отсутствие в этом полупроводнике d-уровней, он является активным катализатором по отношению к значительному числу реакций. Этот вывод представляет определенный интерес в связи с часто встречающейся переоценкой роли незаполненных d-оболочек в проявлении каталитических функций.

Г. К. Боресков и В. Л. Кучев исследовали каталитическую активность германия в реакции изотопного обмена водорода с дейтерием.

Исследование изменения контактного потенциала германия при адсорбции катализа проведено В. И. Ляшенко, Г. Ф. Романовой и И. И. Степко.

О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина указали на значение в электронном механизме катализа электронов проводимости и привели экспериментальные данные, подтверждающие их соображения.

Н. П. Кейер проанализировала вопрос о природе неоднородностей активной поверхности полупроводниковых контактов.

Основываясь на экспериментах, проведенных ею совместно с Л. Н. Куцевой и Г. И. Чижиковой, в которых авторы исследовали химическую адсорбцию газов на закиси никеля и окиси цинка, содержащих примеси окислов других металлов, Н. П. Кейер пришла к выводу, что не только свободные электроны и дырки являются активными центрами адсорбции. Растворение окиси лития в окиси цинка и закиси никеля приводит к увеличению скорости адсорбции кислорода. Активными центрами адсорбции в обоих случаях являются акцепторные локальные уровни, занятые электронами. Эти уровни связываются с катионами Ni^{2+} в закиси никеля и Zn^{+} или атомами цинка в окиси цинка.

В. В. Поповский и Г. К. Боресков изучили каталитическую активность окислов металлов четвертого периода. Авторы пришли к выводу, что каталитическая активность твердого окисла определяется электронной структурой всего кристалла в целом, а не отдельных образующих его ионов. Таким образом, их результаты не подтверждают точку зрения Доудена о значении числа неспаренных d-электронов у катиона. Авторы установили также, что при каталитическом окислении водорода лимитирующий этап связан с переходом электрона от реагирующего вещества к катализатору.

Н. Н. Тихомиров, Н. Н. Бубнов и В. В. Воеводский, исследуя взаимодействие кислорода со свободными валентностями угля, показали, что в одной макромолекуле угля находится в сопряжении несколько свободных радикалов. Г. А. Корсунский рассмотрел вопросы электронного обмена на полупроводниках при фотоокислении воды. Н. П. Горюнова сообщила об исследовании связи между различными объемными свойствами полупроводников и типом химической связи, присущей полупроводнику.

В докладах Ф. И. Ивановского, В. А. Донцова и Г. С. Бескова, С. М. Самойлова, А. М. Рубинштейна и И. В. Калечиц были освещены вопросы, связанные с действием сульфидных катализаторов. Г. М. Жаброва, В. И. Владимирова и Е. В. Егорова сообщили о результатах исследования сорбции ионов на окиси цинка.

Интересные данные были также приведены в докладах А. А. Баландина и Н. П. Соколова, изучавших каталитические свойства дефектных структур натрий-вольфрамовых бронз, А. М. Рубинштейна, В. М. Акимова и А. А. Слинкина о рентгенографическом и магнетохимическом исследовании катализаторов, состоящих из окиси никеля и окиси хрома, Ф. П. Ивановского, Г. Е. Брауде, Т. А. Семенова и В. Г. Людковской, исследовавших каталитическую конверсию окиси углерода на окисных катализаторах.

Значительное число работ представлено было А. А. Баландиным и его сотрудниками по развитию и применению теории мультиплетов.

Сюда относятся доклады, излагающие результаты работ А. А. Баландина, выполненных совместно с А. А. Толстопятовой (кинетический метод определения энергии связей), с Л. Х. Фрейдлиным и Н. В. Никифоровым (о кинетике избирательного кинетического гидрирования), с Е. И. Карпейской и А. А. Толстопятовой (каталитические

свойства рения), с Г. В. Исагулянцем, Е. И. Поповым и Ю. И. Бербенцовым (механизм дегидратации этилового спирта), а также с В. Э. Вассербергом (элементарные стадии дегидратации спирта), с Н. А. Васюниной (гидрирование моносахаридов).

В работах, выполненных совместно с Е. И. Клабуновским, рассматривается новый аспект теории мультиплетов: вопросы стереохимического изучения механизма катализа и интерпретация действия ферментов с точки зрения теории мультиплетов.

В докладе С. Л. Кипермана и А. А. Баландина приведены данные по энергиям связи металлических катализаторов с элементами органических соединений, А. А. Баландин и П. Тетени рассмотрели вопрос о роли d-электронов в катализе и, исследовав дегидрогенизацию изопропилового спирта над различными металлами, нашли, что прямого параллелизма между активностью металла и незаполненностью его d-уровня нет.

Д. В. Сокольский сообщил о тех принципах, которые необходимо учитывать при гидрогенизации в жидкой фазе.

В работах, проведенных им и его сотрудниками (Н. М. Поповой и Г. Д. Закумбаевым), показано, что скорость гидрирования зависит от энергии связи субстрата и водорода с поверхностью катализатора, причем растворитель может оказывать сильное влияние на эти величины.

Исследован также вопрос о влиянии нейтральных солей на механизм каталитического гидрирования.

Исследованию избирательности действия катализаторов в реакциях гидрирования и восстановления был посвящен доклад Л. Х. Фрейдлина.

А. И. Горбунов и Г. К. Боресков доложили о катализе изотопного обмена в молекулярном азоте переходными металлами 4-го периода.

А. И. Красильщиков и Л. Г. Антонова привели данные по исследованию реакций каталитического гидрирования электрохимическими методами.

В. П. Лебедев указал на возможность истолкования линейной связи между логарифмом предэкспонента и энергией активации в уравнении Аррениуса, наблюдавшейся рядом авторов, предположив, что в этих случаях константы скорости реакций не слишком сильно отличались друг от друга.

И. И. Третьяков описал опыты с электронным проектором, с помощью которого он исследовал адсорбцию газов на металлах.

Исследованию катализаторов аммиачного синтеза были посвящены доклады Л. Д. Кузнецова и С. С. Лачинова, С. С. Лачинова, Л. Д. Кузнецова, В. А. Курковской, В. Н. Шишкова, Л. М. Дмитренко, Б. Г. Людковской.

Исследование поверхности щелочного промотора аммиачного катализатора изотопным методом провели С. З. Рогинский и Ю. Г. Синяк и М. И. Яновский.

Доклад В. Д. Крылова, Л. Х. Фрейдлина, Г. К. Руднева и И. Ф. Жукова касался вопроса связи между активностью и структурой скелетного никелевого катализатора. В. Д. Крылов и Ю. Н. Ефремов описали кинетику фазовых превращений в сплавах медь-кремний в связи с каталитическим синтезом этилхлорсилана.

С. П. Рогов, М. В. Рысаков и И. Я. Ферпт сообщили о регенерации катализаторов гидрирования водородом.

К числу докладов, касавшихся общих вопросов катализа, следует отнести также доклады Г. К. Борескова о взаимодействии катализатора и реакционной системы, Л. А. Николаева о проблеме адсорбционной активации комплексных соединений и О. М. Полторака о термодинамике кристаллических катализаторов.

Довольно большое число докладов было представлено по разделу кислотно-основного катализа и цепным процессам.

М. И. Винник, Г. Б. Манелис и Н. М. Чирков изучили вопрос о каталитических свойствах свободного фтористого бора и пришли к выводу, что ни в одном из исследованных ими случаях нельзя было обнаружить катализа свободным фтористым бором. Каталитические свойства проявляли различные комплексные соединения этого вещества, функционирующие как протонные кислоты.

В. Н. Филимонов и Д. С. Быстров предприняли исследование инфракрасных спектров молекулярных соединений апротонных катализаторов (галогенидов металлов) и выявили электронно акцепторные функции молекул галогенидов металлов. Спектроскопическому исследованию молекулярных соединений фтористого бора и расчету силового поля молекулярных соединений посвящена также работа А. А. Бабушкина.

Е. Н. Цыбина, А. И. Гельбштейн и М. И. Темкин изучили кинетику катализа парофазной гидратации ацетилена акцепторами электронных пар (фосфорная кислота на угле и средний фосфат цинка). Авторы подтвердили сходство механизмов каталитического действия протонов и апротонных акцепторов электронных пар.

Ю. П. Солоницын обнаружил фотосорбцию кислорода на аэросиликагеле и высказал предположение, что она обусловлена сорбцией на свободных электронах, появляющихся при облучении на поверхности кварца.

Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова показали, что на обработанной поверхности стекла взаимодействие атомов водорода с молекулой O_2 приводит к образованию атомов кислорода, способных при охлаждении реагировать с водой, в результате чего получается перекись водорода.

М. И. Темкин и Л. О. Апельбаум описали применение полупроницаемой мембраны для изучения цепных характеристик поверхностных реакций.

С. З. Рогинский рассмотрел вопрос об объемных цепях в гетерогенном катализе и проанализировал условия, при которых может реализоваться выход активных частиц в объем.

О. А. Головина, М. М. Сахаров, С. З. Рогинский и Е. С. Докукина рассмотрели изотопные данные о роли плоских цепей на примере реакций образования углеводородов из окиси углерода и водорода.

Вопрос о плоских цепях в реакции каталитической гидрополимеризации олефинов (в присутствии водорода) под действием малых количеств CO рассмотрели также Я. Т. Эйдус и Е. И. Ершов, предложившие радикально-цепной механизм этого процесса.

В. Б. Казанский и В. В. Воеводский изучили механизм обмена водорода с дейтерием, реакцию окисления водорода и реакцию гидрирования этилена на металлическом палладии и нашли, что во всех трех случаях механизм реакции радикальный.

Вопросу о влиянии природы поверхности кремнезема на его адсорбционные свойства и исследованию адсорбционных свойств алюмосиликатов были посвящены доклады К. Г. Красильникова и В. Ф. Киселева.

На тему о катализаторах крекинга — о их подборе, структуре, условиях формирования и приготовления, активности природных материалов и т. п. были представлены доклады Б. С. Гуренковым, Л. П. Пигузовой, Ю. С. Никитиным, Е. С. Семеновой и Л И. Пигузовой, А. В. Агафоновым, М. А. Калико, И. Э. Гельмс, М. Н. Первушиной, Э. И. Рабиновичем, М. А. Калико, Ю. С. Никитиным и Т. В. Федотовой.

Д. П. Добычин и Т. Ф. Целинская привели экспериментальные данные для суждения о том, в каких условиях можно говорить о постоянстве каталитической активности единицы поверхности твердых катализаторов.

И. И. Иоффе, С. В. Добровольский, Я. С. Левин, Р. М. Гризик, В. А. Камбулова, И. Г. Кроничи, Е. В. Соколова рассмотрели вопрос об аналогии реакции, катализируемых жидкими и твердыми кислотами.

Доклад Т. И. Андрианова и С. З. Рогинского касался проблемы соответствия между гомогенным и гетерогенным кислотно-основным катализом.

О. В. Крылова и Е. А. Фокина описали случаи гетерогенного катализа основаниями и высказали предположения относительно механизма реакций.

I Межвузовское совещание по катализу проводилось в период с 10 по 18 апреля на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Активное участие в работе Совещания приняли профессора и преподаватели Московского, Ленинградского, Казахского, Киевского, Саратовского, Белорусского, Одесского государственных университетов, Томского, Ярославского, Ереванского, Ленинградского, Казахского политехнических и технологических институтов, Московского и Грозненского нефтяных институтов, Московского химико-технологического института, Казахского, Крымского, Пермского, Кубанского сельскохозяйственных институтов, Даугавпилского, Сумского педагогических институтов, Московского текстильного института, Московского института инженеров транспорта.

На двух пленарных заседаниях и 16 заседаниях, посвященных а) преподаванию катализа в высшей школе, б) теории катализа, в) каталитичскому синтезу, г) механизму и кинетике каталитических процессов и д) методам исследования катализаторов, было заслушано 103 доклада, по которым состоялась дискуссия.

На пленарном заседании А. А. Баландин, Н. И. Кобозев и Ф. Ф. Волькенштейн выступили с докладами обобщающего характера, в которых резюмировали свои взгляды по основным проблемам катализа.

В докладе Н. И. Кобозева «О валентном и энергетическом механизме катализа» автор дает новую концепцию гетерогенного и ферментного катализа. Сопоставляя абсолютную активность ферментных групп с тепловым эффектом энзиматического процесса, докладчик находит между ними симбатную зависимость.

Таким образом огромная активность ряда ферментов обязана не каким-либо особым валентным свойствам простетических групп, а их энергетической «подпитке» за счет энергии реакции, захватываемой белковым носителем («энергетический автокатализ»). Существенной разницей между ферментом и обычным гетерогенным катализатором является то, что фермент способен к энергетическому автокатализу, начиная с самых слабых тепловых эффектов (почти полная рекуперация энергии белковым аггравато ром), кристаллические же катализаторы проявляют эту способность начиная лишь с значительного теплового эффекта $\sim +20$ *ккал/моль* (большое рассеяние энергии реакции кристаллической решеткой).

В докладе Н. И. Кобозева «Скрытые параметры каталитических процессов и обобщение теории промежуточных продуктов», автор рассматривает условия, при которых параметры каталитических процессов (концентрация субстрата и катализатора, константы сродства и скоростей превращения промежуточных продуктов) переходят в «скрытую форму», т. е. либо выпадают из кинетического уравнения процесса, либо становится не разделимыми с другими параметрами.

Докладчик показал, что хотя во всех схемах теории промежуточных продуктов концентрация катализатора всегда входит в виде явного параметра, но это, вообще говоря не обязательно. Если обобщить теорию промежуточных продуктов, допустив, что образование промежуточных продуктов происходит не с нормальным, а с активированными

молекулами субстрата («активированный катализ»), то получается кинетический закон катализа, в который концентрация катализатора может входить в степени от 1-го до 0-й.

Ряд докладов был посвящен вопросам преподавания катализа (А. А. Баландина, Е. Н. Еремина, Д. В. Сокольского, В. П. Лебедева, М. Б. Туровой-Поляк и др.).

На секции теории катализа был заслушан доклад К. В. Топчиевой, обобщившей результаты своих обширных исследований о природе алюмосиликатов.

Доклад О. М. Полторака касался связи активных центров катализаторов с дефектами решетки. Автор разработал вопросы термодинамики реальных кристаллов, указал на большое значение неравновесности огранения кристалла для поверхностной энергии и рассмотрел активные центры как образования (дефекты), находящиеся в равновесии с решеткой.

Проблемы адсорбционной способности полупроводников и вопросы теории хемосорбции, трактуемые с позиций школы Ф. Ф. Волькенштейна, составили предмет докладов Ш. М. Когана, Ф. Ф. Волькенштейна, В. В. Сандомирского и др. В. Д. Сокольский доложил о свойствах металлов 8-й группы как катализаторов гидрогенизации.

Б. В. Ерофеев предложил классификацию сложных химических реакций, включающую каталитические процессы.

В докладе Н. И. Кобозева были проанализированы каталитические свойства атома, кристалла и электрона.

Л. А. Николаев сообщил о результатах изучения каталитических свойств комплексных соединений и указал на большую роль энтропийного фактора в кинетике их действия.

На заседаниях секции «каталитического синтеза» был заслушан ряд интересных докладов, посвященных вопросам органического катализа.

Среди них надо назвать доклад Ю. К. Юрьева о каталитическом синтезе гетероциклических соединений, доклад Р. Я. Левиной, Ю. С. Шабарова и М. Г. Кузьмина о синтезе циклобутана, доклад М. Б. Туровой-Поляк об изомеризации цикланов под влиянием хлорида алюминия, доклад Т. А. Словохотовой о каталитических превращениях органических соединений в присутствии воды и др. В. А. Тулупов доложил о проведенных им успешных опытах по гидрированию углеводородов с ионами металлов в качестве катализаторов в неводной среде.

Ряд докладов касался вопросов каталитического окисления аммиака (доклады Н. П. Курина, П. Е. Богданова, М. С. Захарова), каталитического превращения спиртов (Б. Н. Долгов и Б. А. Болотов, Ю. А. Горин и В. С. Иванов), парофазной этерификации кислот (К. В. Топчиевой, Г. Н. Степанова и Н. В. Акшинская), каталитического аминирования сжатым аммиаком (Н. С. Козлов), взаимодействия ксиленолов с бензолом на алюмосиликатах (Н. Н. Ворожцов и В. Н. Лисицын) и методов исследования промежуточных продуктов (Г. А. Богданов и В. А. Щербинин).

Очень большое число докладов было представлено на секцию «механизм и кинетика каталитических процессов».

К общим проблемам этого цикла относились доклады Т. В. Антипиной и К. В. Топчиевой о роли поверхностных соединений на окисных катализаторах, Б. В. Ерофеева о природе автокатализа в реакциях твердых веществ, Г. А. Богданова о кинетике и механизме каталитических процессов в растворах, М. Н. Данчевской, показавшей, что пары металла способны катализировать те же реакции, что и твердый металл.

О связи между электронной структурой атомов и катализом в смешанных адсорбированных слоях доложил И. А. Зубович. Вопросы микроэлементного катализа в биологических системах подверглись обсуждению в докладе Л. И. Некрасова и Н. И. Кобозева. Особенности гидрогенизационного катализа в связи со структурой молекул были описаны в докладе А. Н. Мальцева и Н. И. Кобозева.

Вопросы алюмосиликатного катализа были освещены в содержательных докладах К. В. Топчиевой и Е. Н. Россоловской и Г. М. Панченкова с сотрудниками — З. В. Грязновой, Е. А. Стоцкой, Колесниковой и Ян Гуан-хуа.

О получении алюмосиликатных катализаторов из Монракской бентонитовой глины сообщили Д. В. Сокольский, Ш. Батталова и О. А. Асанова.

Каталитическим свойствам амида кальция был посвящен доклад Б. А. Казанского и И. В. Гостунской, изучавших реакцию изомеризации олефинов.

П. Г. Иванов, А. А. Баландин и А. Ф. Маковский исследовали термическую ионизацию водорода и углеводородов в присутствии металлических катализаторов. А. А. Толстопятова доложила о кинетическом определении энергии связи реагирующих атомов с катализатором с точки зрения теории мультиплетов.

О соотношении стадий гидрирования и активации водорода при реакциях в жидкой фазе сообщили Д. В. Сокольский и К. К. Джардамалиева.

Результаты измерения потенциалов катализатора при гидрировании в жидкой и газообразной фазах были изложены в докладе В. А. Друзь и Д. В. Сокольского.

На дополнительном заседании этой секции были заслушаны доклады Н. И. Гаврилова, описавшего каталитические свойства белка, С. В. Маркевича о взаимодействии дейтерия с этиленом на силикагеле и диатомите, М. В. Товбина о кинетике нестационарных каталитических процессов, Н. М. Поповой об активности о поверхности никеля на окиси цинка и В. Б. Казанского о механизме реакции каталитического гидрирования этилена на палладии.

Важной проблеме кинетики реакций в электрических разрядах был посвящен доклад Е. Н. Еремина.

Вопросы о роли диффузии в кинетике реакций в потоке были проанализированы в докладе Ю. В. Филиппова.

О. К. Давтян, Е. Н. Овчинникова сообщили о данных экспериментального исследования отдельных стадий гетерогенных каталитических процессов.

Вопросу о роли полиморфных превращений в таких процессах был посвящен доклад М. В. Товбина и О. М. Барам.

Н. Н. Лебедев сделал доклад о кинетике и механизме каталитического действия хлористого алюминия при реакции алкилирования ароматических соединений. А. А. Петров доложил о механизме превращения органических альфа-окисей.

Ф. Ф. Кривонос сообщил о результатах изучения каталитического и фотохимического хлорирования бензола.

Много докладов было заслушано и на секции «методы исследования катализаторов». Представляет интерес электронно-химическое исследование катализаторов (доклад Г. П. Хомченко и Г. Д. Вовченко) в связи с процессами гидрирования и исследование этим методом порошковых катализаторов (доклад Ю. А. Скопина и Д. В. Сокольского).

Важные результаты были получены А. Н. Терениным и Е. Н. Котовой, изучившими кислотную природу алюмосиликатов по ультрафиолетовым спектрам поглощения адсорбированных ароматических аминов; к этой же секции был отнесен доклад А. А. Баландина, В. И. Спицына, М. Б. Туровой-Поляк, Н. П. Добровольской и И. Е. Михайленко о влиянии радиоактивности катализатора на его каталитическую активность.

Применение спектральной методики для исследования кинетики реакций на металлических катализаторах было изложено в докладе В. М. Грязнова, В. Д. Ягодовского и В. И. Шимулиса.

Изучению алюмосиликатных катализаторов и влиянию химической природы и состава алюмосиликатов и кремнезема на их свойства были посвящены доклады В. И. Оборина, К. В. Топчиевой, К. Г. Красильникова, В. Ф. Киселева, О. М. Джигит и М. А. Калико.

Ю. М. Полякин сделал сообщение о предвидении состава катализаторов синтеза высших углеводородов из окиси углерода и водорода.

Важные результаты, касающиеся атомной природы активных центров катализаторов, были изложены в докладе В. Б. Евдокимова, применившего для исследования тонкие магнитные методы.

Масс-спектрометрическая методика изучения катализаторов была изложена в докладе О. М. Полторака, Г. П. Панасюк, В. С. Борониной.

Термокаталитические эффекты кристаллических и адсорбционных катализаторов были описаны в докладе В. П. Лебедева, А. А. Лопаткина и Ж. В. Стрельниковой.

Ю. М. Тюрина, Л. Г. Феоктистова и А. И. Шлыгин применили для изучения спекания платиновой черни метод кривых заряжения.

В докладе А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, М. А. Ииждикян, М. А. Маникян были сообщены результаты исследования активности многокомпонентных катализаторов при гидрировании бензола.

Н. И. Кобозев и И. В. Крылова сделали доклад о катализаторах как фоточувствительных системах.

На Совещании развернулась оживленная дискуссия по ряду важных вопросов теории катализа — по мультиплетной теории А. А. Баландина, по теории активных ансамблей Н. И. Кобозева и по электронной теории Ф. Ф. Волькенштейна. Во многих случаях эта дискуссия привела к близким взглядам и результатам. С другой стороны, на Совещании выявились и принципиальные теоретические разногласия, дальнейшее разрешение которых, несомненно, послужит обогащению теории и практики катализа.

В целом доклады, представленные на Совещании, показали широкий профиль и высокий научный уровень каталитических исследований, проводимых в высших учебных заведениях. Совещание способствовало установлению контактов между преподавателями и научными работниками вузов, работающих в области катализа.

Л. А. Николаев

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Письма в редакцию

Хроника

CONTENTS

Experimental Methods and Techniques

Communications to the Editor

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефона для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ◡, а подстрочные скобкой ⌒.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$), а строчные двумя черточками сверху (например, $\overline{\overline{o}}$), 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как *c* и *C*, *k* и *K*, *p* и *P*, *u* и *U*, *s* и *S*, *z* и *Z*, *v* и *V*, *w* и *W*. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке, тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертации). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов кроме общепринятых (т. е., т. п. и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг;* грамм — *г;* грамм-молекула — *г-моль;* миллиграммолекула — *мг-моль;* метр — *м*, дециметр — *дм;* сантимер — *см;* миллиметр — *мм;* литр — *л;* миллилитр — *мл;* квадратный сантиметр — *см*^{2}, *кубический сантиметр — см*^{3}; орто-, мета-, пара-, —*о*-, *м*- и *п*-; нормальный — *N*, децинормальный — 0,1 *N*; молярный — *M*; температура кипения — т. кип., температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме выводов представлять резюме на английском языке, можно писать по-русски; в этом случае перевод будет выполнен редакцией.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для серьезной переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

Т-08825 Подписано к печати 29/VIII 1958 г. Печ. л. 20,55+1 вкл. Уч.-изд. л. 24,0
Формат бумаги 70×108$^1/_{16}$. Бум. л. 7,5. Зак. 735 Тираж 3575 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.